

Gli autori ringraziano vivamente quanti hanno reso possibile la pubblicazione di questo libro:

Moreno Ghiaroni e Francesco Coletto, Assogalvanica;

Giancarlo Michellone e Giuseppe Colpani, Consorzio per l'AREA di ricerca scientifica e tecnologica di Trieste;

Paolo Zambon, Myrtus S.r.l.;

Mauro Rossi, Francesca Tosoni, Luisa Cortese, Ester Tornese, Edizioni Università di Trieste EUT.

Un particolare ringraziamento va a Cristina Kocmann, Alex Bagolin e Luca Di Monte, Hydrotech S.r.l.

impaginazione
Gabriella Clabot
Verena Papagno

ISBN 978-88-8303-265-3

© Copyright 2010 EUT

Proprietà letteraria riservata.
I diritti di traduzione, memorizzazione elettronica, di riproduzione e di adattamento totale e parziale di questa pubblicazione, con qualsiasi mezzo (compresi i microfilm, le fotocopie e altro) sono riservati per tutti i paesi

EUT Edizioni Università di Trieste
Via Weiss, 21 – 34128 Trieste
<http://eut.units.it>

Depurazione delle acque nell'industria galvanica

Andrea Lodolo
Angelo Cortesi
Marzia Casanova

A mio figlio Francesco

A. L.

Sommario

9	Prefazione	
11	Introduzione	
15	1. Generalità dei processi galvanici	
19	2. Composizione degli effluenti	
21	2.1 Composizione degli effluenti dei pre-trattamenti	
26	2.2 Composizione degli effluenti dei trattamenti	
28	2.2.1 Fosfatazione	
29	2.2.2 Cromatazione	
30	2.2.3 Anodizzazione	
31	2.2.4 Cadmiatura	
32	2.2.5 Cromatura	
33	2.2.6 Nichelatura	
35	2.2.7 Ramatura	
36	2.2.8 Zincatura	
37	2.3 I cianuri	
41	3. Ottimizzazione dei processi e tecniche di prevenzione dell'inquinamento	
44	3.1 Bagni galvanici	
44	3.1.1 Composizione dei bagni	
44	3.1.2 Temperatura dei bagni	
45	3.1.3 Concentrazione dei bagni	
46	3.1.4 Aggiunta di sostanze surfattanti	
46	3.1.5 Impiego di complessanti non-chelanti	
47	3.2 Reagenti dei bagni galvanici	
47	3.2.1 Sostituzione dei bagni al cianuro	
48	3.2.2 Sostituzione del cromo esavalente	
49	3.3 Elementi tecnologici e materiali	
49	3.3.1 Ottimizzazione degli anodi	
49	3.3.2 Impiego di acqua purificata	
50	3.4 Consumi di acqua	
51	3.4.1 Riduzione del drag-out	
55	3.4.2 Misura del drag-out	
55	3.4.3 Risciacquo	

59	4. Tecnologie di trattamento	167	5.10 Metodi ossidativi
61	4.1 Criteri di valutazione	167	5.10.1 Ossidazione catalitica
65	5. Metodi chimico-fisici	173	5.10.2 Clorazione alcalina
66	5.1 Metodi basati su membrane	180	5.10.3 Ozonizzazione
68	5.1.1 Elettrodialisi	185	5.10.4 Trattamento con perossido di idrogeno
76	5.1.2 Osmosi inversa	189	5.10.5 Trattamento con anidride solforosa (processo INCO)
84	5.1.3 Ultrafiltrazione	194	5.10.6 Fotocatalisi
90	5.1.4 Microfiltrazione	202	5.11 Precipitazione chimica
95	5.2 Metodi elettrochimici	207	5.12 Riduzione del cromo esavalente
95	5.2.1 Recupero dei metalli	215	6. Metodi biologici
96	5.2.2 Rimozione dei cianuri	215	6.1 Ossidazione biologica
105	5.3 Elettrocoagulazione	221	7. Metodi termici
112	5.4 Metodi di adsorbimento e scambio ionico	221	7.1 Idrolisi alcalina ad alta temperatura
114	5.4.1 Adsorbimento con carboni attivi	225	7.2 Clorazione alcalina ad alta temperatura
120	5.4.2 Adsorbimento con allumina attivata	228	7.3 Trattamento con polisolfuro di ammonio
126	5.4.3 Scambio ionico	231	7.4 Ossidazione a umido
137	5.5 Evaporazione	237	8. Configurazione tipica di impianto
137	5.5.1 Evaporazione a pressione atmosferica	241	Conclusioni
142	5.5.2 Evaporazione sotto vuoto	243	Appendice
147	5.6 Acidificazione/volatilizzazione (AVR)	245	Tavola di applicabilità
151	5.7 Precipitazione con metalli	253	Matrice di screening
155	5.8 Estrazione con solventi		
162	5.9 Estrazione con polimeri		

Prefazione

Le attività formative del Consorzio per l'Area di ricerca vanno dall'ideazione alla progettazione e realizzazione di interventi mirati e qualificati, che tengono conto dei diversi ambiti tecnologici e professionali del tessuto economico del Friuli Venezia Giulia, con una particolare attenzione alle esigenze manifestate dalle aziende insediate in AREA Science Park. Il servizio di analisi dei fabbisogni formativi progetta infatti percorsi di formazione personalizzati, tagliati sulle nostre imprese e laboratori di ricerca, che comprendono anche borse finanziate con fondi del Consorzio, un valido strumento sotto il duplice aspetto della professionalizzazione di giovani laureati e del contributo alla realizzazione di rilevanti progetti di studio, di ricerca e di impresa.

Rientra in questa tipologia il progetto formativo sulla depurazione degli effluenti liquidi nell'industria galvanica, proposto da Hydrotech S.r.l. e sviluppato con il contributo qualificante di Marzia Casanova, assegnataria di una borsa di studio del Consorzio.

Il risultato è uno studio approfondito e interessante per quanti si occupano di questo specifico e importante settore, tale da farci decidere di darne testimonianza con una pubblicazione che, ne siamo certi, sarà di grande utilità per gli addetti ai lavori.

Marta Formia

Dirigente del Servizio Formazione, Progettazione e Gestione Progetti
Consorzio per l'AREA di ricerca scientifica e tecnologica di Trieste

Introduzione

L'industria galvanica, nonostante le sue origini relativamente recenti, costituisce oggi uno dei settori produttivi più importanti e diffusi nel nostro Paese. I processi galvanotecnici sono infatti impiegati come operazione fondamentale o ausiliaria in un gran numero di fabbricazioni, sia industriali che artigianali.

La situazione attuale del settore è caratterizzata da una competizione molto severa e, in risposta alle tendenze e alle continue sollecitazioni del mercato, le aziende sono chiamate ad affrontare scelte difficili e investimenti di notevole entità per il miglioramento delle prestazioni, sia in termini di lavorazioni e prodotti sia di rispetto per l'ambiente.

Le misure per la riduzione degli impatti ambientali nell'industria galvanica – in particolare quelli determinati dalla produzione di acque reflue – assumono quindi sempre maggiore interesse e rilevanza economica (una recente analisi dei costi sostenuti per la protezione dell'ambiente nel settore ha evidenziato che questi rappresentano il 25% ca. degli investimenti in impianti e il 10-15% del fatturato in termini di costi di esercizio), soprattutto se si considera il numero di aziende presenti sul territorio nazionale e le prospettive di sviluppo del settore.

La gestione delle acque nel processo galvanico presenta tuttavia elementi di particolare complessità, sia per quanto riguarda l'ottimizzazione dei consumi idrici, sia per quanto attiene più strettamente alla depurazione degli effluenti liquidi, data l'ampia varietà dei prodotti chimici impiegati nelle diverse lavorazioni e le molteplici tipologie di reflui originati.

Questo lavoro si propone pertanto di fornire una serie di informazioni utili al processo di analisi delle problematiche e di individuazione di possibili azioni correttive per la riduzione dell'impatto ambientale determinato dalla produzione di acque reflue nell'industria galvanica.

I primi capitoli offrono una panoramica sulle principali caratteristiche degli effluenti liquidi prodotti nelle diverse lavorazioni e indicano una serie di accorgimenti "up stream" – ossia da adottare a carico delle linee di produzione o comunque a monte della/e fase/i di trattamento delle acque reflue – che possono contribuire alla riduzione dei consumi d'acqua, del carico inquinante e/o della quantità di acque da sottoporre a trattamento depurativo finale, con conseguenti benefici sia sotto il profilo ambientale sia per le economie generali del processo produttivo.

Nei capitoli successivi vengono invece presentate le tecnologie di depurazione attualmente disponibili, sia mature – che possiedono cioè una significativa storia applicativa – sia emergenti; per ciascuna di esse sono indicati i contaminanti che possono essere rimossi mediante la loro applicazione e il relativo grado di abbattimento raggiungibile. Si è cercato, inoltre, di identificarne i principali vantaggi e limiti di applicazione e alcuni criteri qualitativi e quantitativi per l'analisi prestazionale, al fine di fornire uno strumento di supporto nel processo di individuazione dell'opzione di trattamento più adeguata in relazione allo specifico ambito di impiego. Per ciascuna tecnologia esaminata sono stati forniti alcuni indicatori di prestazione rispetto ai criteri prescelti, che vengono riproposti in forma condensata nelle tavole riassuntive riportate in appendice. Le tavole riassuntive possono essere utilizzate per un primo e rapido esame di applicabilità e per l'analisi prestazionale comparativa di tutte le tecnologie descritte nel testo.

È utile sottolineare come molte delle tecniche di depurazione descritte possono trovare diversamente impiego per il riutilizzo dell'acqua e/o il recupero di reagenti in fasi intermedie del ciclo di lavorazione o come unità di trattamento finale dei reflui prima della loro immissione in ambiente.

Nel capitolo conclusivo viene quindi brevemente descritto un generico impianto integrato di depurazione – implementato su più unità di trattamento dedicate ai diversi reflui prodotti nelle lavorazioni – che costituisce un esempio tipico di assetto impiantistico utilizzato nella moderna industria galvanica.

CAPITOLO 1 – GENERALITÀ DEI PROCESSI GALVANICI

In questo capitolo vengono sommariamente descritti i vari tipi di processo galvanico e le diverse fasi di lavoro che originano i reflui da sottoporre a trattamento di depurazione. Poiché esula dagli scopi del presente lavoro l'esame degli aspetti strettamente attinenti alle tecniche di lavorazione, per maggiori dettagli si rimanda alla vasta letteratura di settore.

CAPITOLO 2 – COMPOSIZIONE DEGLI EFFLUENTI

Le varie lavorazioni dell'industria galvanica comportano la produzione di effluenti di diverse e specifiche caratteristiche. In questo capitolo vengono riportati i contaminanti tipici presenti negli effluenti di ciascun trattamento galvanico e segnalate, mediante simboli, le tecnologie di depurazione adottabili, descritte ai Cap 5-7.

CAPITOLO 3 – OTTIMIZZAZIONE DEI PROCESSI E TECNICHE DI PREVENZIONE DELL'INQUINAMENTO

L'introduzione di modifiche tecnologiche all'impianto galvanico o una migliore gestione di alcune fasi del processo possono ridurre la quantità di reflui prodotti e/o di contaminanti presenti negli effluenti e limitare in tal modo l'entità e la complessità dei trattamenti depurativi. Nel capitolo vengono presentate

alcune soluzioni per la riduzione del carico inquinante dei reflui, che possono costituire un valido contributo alla prevenzione dell'inquinamento e migliorare il rendimento complessivo del processo produttivo.

CAPITOLO 4 – TECNOLOGIE DI TRATTAMENTO

Le tecnologie di trattamento sono state classificate in base al principio di funzionamento e analizzate in termini di prestazione rispetto ad alcuni criteri, qualitativi e quantitativi, che possono risultare utili per valutarne la convenienza di applicazione nei diversi ambiti produttivi. Nel capitolo viene presentata la classificazione adottata e illustrati i criteri scelti per l'analisi.

CAPITOLI 5-6-7 – METODI CHIMICO-FISICI, BIOLOGICI, TERMICI

Nei capitoli finali viene presentata una panoramica delle varie tecnologie di trattamento, raggruppate per categorie in base alla natura del processo impiegato: nel Capitolo 5 vengono trattati i metodi chimico-fisici, nel Capitolo 6 i metodi biologici ed infine, nel Capitolo 7, i metodi termici. La descrizione di ogni tecnologia, accompagnata da una sezione che riporta i risultati dell'analisi prestazionale condotta in base ai criteri descritti nel Capitolo 4, viene proposta in forma di compendio per ragioni di sintesi e di omogeneità di presentazione; alcuni dettagli scientifici e tecnici sono pertanto stati omessi, senza venir meno al dovuto rigore nella stesura. Un più ampio spazio è stato in genere riservato agli aspetti riguardanti l'abbattimento dei cianuri, vista l'importanza che tale problematica riveste nel settore galvanico. Per eventuali approfondimenti si rimanda alla bibliografia – da cui è stata ricavata gran parte delle informazioni riportate nel lavoro – che accompagna ciascuna tecnologia presa in esame.

CAPITOLO 8 – CONFIGURAZIONE TIPICA DI IMPIANTO

A titolo di esempio, in questo capitolo viene brevemente descritto un tipico set-up impiantistico di trattamento delle acque reflue dell'industria galvanica.

APPENDICE

In appendice vengono presentate la *“Tavola di Applicabilità”*, dalla quale, a partire dai contaminanti presenti nei reflui, è possibile risalire alle tecnologie di depurazione applicabili, e la *“Matrice di Screening”*, utilizzabile per l'analisi prestazionale comparativa di tutte le tecnologie descritte nel testo (rif. Par. 4.1).

1. Generalità dei processi galvanici

Le diverse lavorazioni dell'industria galvanica possono essere genericamente classificate in trattamenti di elettrodeposizione e trattamenti di deposizione chimica non elettrolitica, a seconda che vengano condotte o meno con l'ausilio di sistemi che utilizzano l'energia elettrica per il processo di formazione del film metallico.

Nonostante la complessità e la varietà delle lavorazioni – che toccano una vastissima gamma di prodotti e settori merceologici, dalla componentistica meccanica, all'oggettistica, alla componentistica elettronica (circuiti stampati), ecc. – queste ultime seguono in genere uno schema comune, che in un ciclo completo prevede tre fasi in sequenza:

- preparazione delle superfici (pretrattamento)
- deposizione del rivestimento metallico
- finitura delle superfici

ciascuna delle quali spesso costituita da ulteriori sottofasi che ne caratterizzano sia il set-up impiantistico che le metodologie di lavoro.

Preparazione delle superfici

La preparazione delle superfici è una fase indispensabile per garantire la riuscita del processo di deposizione galvanica. Per fissare uno strato sottile di

metallo su un pezzo in lavorazione è infatti necessario avere una buona capacità di carico e, per garantirne il rivestimento, la superficie deve essere libera da oli, grassi, polvere, residui e prodotti chimici delle lavorazioni precedenti. Il primo stadio di pulitura (sgrassatura) prevede in genere l'impiego di solventi o detergenti in base acquosa o soluzioni alcaline, che vengono successivamente rimossi con un'operazione di lavaggio; a questa può seguire un trattamento di decapaggio con acidi per l'eliminazione dell'alcalinità residua (neutralizzazione) o per la rimozione di eventuali prodotti di ossidazione superficiale e un ulteriore lavaggio a conclusione della fase di preparazione. Sia la sgrassatura che il decapaggio possono essere condotti per via chimica – mediante semplice immersione del pezzo nel bagno di pulitura – o per via elettrochimica, in cui i pezzi da trattare fungono da elementi anodici o catodici della cella elettrolitica.

Deposizione del rivestimento metallico

Elettrodeposizione

Il processo di elettrodeposizione viene condotto con l'ausilio di una cella elettrolitica contenente una soluzione di ioni metallici alimentata da basse tensioni (6-12 V) ed elevate intensità di corrente (fino a 3000 A), in cui l'oggetto da trattare funge da catodo sul quale si deposita il film metallico. Il processo è regolato agendo su diversi parametri, quali il voltaggio, l'intensità di corrente, la temperatura, il tempo di residenza, la purezza del bagni ecc. I bagni sono solitamente costituiti da soluzioni acquose, per cui possono essere depositati per via elettrochimica solamente i metalli che si riducono in soluzione acquosa dei rispettivi sali. Fa eccezione l'alluminio, che può essere depositato da soluzioni di elettroliti organici.

Come per i trattamenti galvanici di tipo chimico – che tuttavia non impiegano la corrente elettrica per la deposizione del metallo – anche nei trattamenti elettrici le operazioni vengono condotte tipicamente a batch, su linee di lavorazione costituite da una serie di bagni in successione.

Deposizione chimica

La deposizione chimica prevede la realizzazione del rivestimento metallico mediante l'impiego di reazioni chimiche condotte in condizioni controllate. I costituenti fondamentali di un bagno galvanico di tipo chimico sono il sale metallico da depositare, un riducente, un agente complessante per mantenere il sale in soluzione, assieme a diversi additivi utilizzati per mantenere la stabilità del bagno e incrementarne la durata. Tipici bagni galvanici a deposizione chimica sono quelli a base di rame e nichel utilizzati per le schede dei circuiti stampati.

Nel trattamento chimico per immersione, il substrato metallico partecipa direttamente alla formazione del rivestimento. I bagni per i trattamenti ad immersione sono costituiti solitamente da soluzioni di sali metallici, basi, agenti complessanti.

Generalmente, i processi non elettrici generano una maggior quantità di residui rispetto ad altre tecniche di deposizione, anche se il rendimento del processo può variare notevolmente da impianto a impianto.

Finitura delle superfici

Dopo il processo di deposizione possono seguire ulteriori operazioni, condotte al fine di conferire particolari proprietà superficiali all'oggetto o per modificarne l'aspetto. Tipici esempi di finitura sono i trattamenti di protezione mediante conversione chimica o elettrochimica (es. ossidazione anodica, fosfatazione, cromatazione) in cui il film protettivo viene formato in situ per alterazione dello strato superficiale del metallo di cui è costituito il pezzo. Gli strati di conversione che ne risultano sono molto sottili (dello spessore di 0.5 micron o inferiore) e posseggono la proprietà non soltanto di fornire una congrua funzione protettiva contro la corrosione, ma altresì di costituire il supporto necessario ad assicurare l'adesione al metallo di successivi strati organici di finitura, come ad esempio quelli che possono venire applicati mediante vernici o pitture.

2. Composizione degli effluenti

L'individuazione della composizione tipica di un effluente riveste un ruolo fondamentale nella scelta della tecnica di trattamento più adeguata. In questo capitolo vengono prese in esame le varie lavorazioni dell'industria galvanica al fine di identificare le tipologie di contaminanti presenti nell'effluente di ciascuna lavorazione. Come già visto in precedenza, le fasi di trattamento galvanico sono in genere precedute da operazioni di pre-trattamento delle superfici che contribuiscono in modo significativo alla determinazione della composizione dei reflui; vengono per questo passate in rassegna innanzitutto le fasi tipiche di preparazione del pezzo alla deposizione galvanica e indicati i contaminanti caratteristici generati in ogni fase. Nei paragrafi successivi vengono invece esaminati i diversi trattamenti galvanici e per ciascuno, oltre ad una breve descrizione, viene fornita una tabella che riassume le informazioni riguardanti:

- i **BAGNI GALVANICI**, dove vengono elencate le formulazioni dei bagni più utilizzati;
- i **CONTAMINANTI PRESENTI**, dove viene fornita un'indicazione qualitativa dei contaminanti presenti negli effluenti;
- i **TRATTAMENTI DI RIMOZIONE**, dove sono indicati i trattamenti necessari per la depurazione dell'effluente, associati a simboli riportati in tabella 2.1 che rimandano alle relative tecnologie impiegabili, descritte ai Cap 5-7 e contrassegnate con il medesimo simbolo.

I contaminanti tipici di interesse sono stati raggruppati in cinque categorie:

- 1) il **cromo esavalente**, che viene considerato singolarmente in quanto la sua rimozione richiede in genere uno specifico trattamento preliminare di riduzione a cromo trivalente;
- 2) i **metalli**, che includono alluminio, cadmio, cromo, rame, ferro, nichel e zinco;
- 3) gli **anioni**, che includono cloruri, fluoruri, borati, nitriti e nitrati, fosfati e solfati;
- 4) i **cianuri**, che comprendono cianuro libero, tiocianati, complessi deboli (WAD) e forti (SAD). Per alcune tecniche applicabili al trattamento dei cianuri viene fornita una tabella con l'indicazione della resa di rimozione per ciascun tipo di composto contenente cianuro;
- 5) i **composti organici**, che includono tensioattivi, oli, grassi, solventi e altre sostanze presenti come impurezze.

Tabella 2.1

Il significato dei simboli utilizzati nel testo

Categorie	Specie o tipologie chimiche	Trattamenti	Simboli
cromo	Cr^{6+}	riduzione $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	●
metalli	Al^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	rimozione metalli	▲
anioni	Cl^- , F^- , H_2BO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	rimozione anioni	◆
cianuri	cianuro libero (CN^- , HCN)	rimozione cianuri	■
	tiocianati (SCN^-)		
	complessi forti e deboli (SAD, WAD)		
composti organici	tensioattivi, oli, grassi, solventi ecc.	rimozione composti organici	✦

2.1 Composizione degli effluenti dei pre-trattamenti

In generale, tutte le lavorazioni prevedono alcune fasi di pre-trattamento, che vengono condotte al fine di preparare adeguatamente le superfici del pezzo al trattamento galvanico e che si rivelano fondamentali nel processo, in quanto una superficie non adeguatamente preparata può pregiudicare la riuscita della finitura per imperfetta adesione del film metallico.

Prima del processo di deposizione sono pertanto previste diverse fasi di preparazione, quali:

– **Abrasione meccanica**

Impiegata in genere per la rimozione di vernici, ruggine e sfridi dalla superficie del pezzo, viene condotta a mezzo di cinture abrasive o paste abrasive applicate a tele sintetiche.

– **Sgrassaggio**

Per la rimozione di oli e/o grassi, le superfici metalliche sono trattate con solventi organici alifatici o aromatici, idrocarburi ossigenati, idrocarburi alogenati. I solventi possono essere impiegati in forma liquida o di vapore. Possono essere utilizzate anche emulsioni contenenti solventi organici (ad esempio kerosene, oli minerali o glicoli) dispersi in fase acquosa da un agente emulsionante.

– **Bagno in soluzioni alcaline**

La rimozione di oli, grassi, materie organiche e altri residui può essere condotta anche per mezzo di lavaggi in soluzione alcalina, preferibilmente in condizioni di forte miscelazione. Generalmente si opera nell'intervallo di temperatura 50-95°C, utilizzando tre componenti:

- idrossidi alcalini e carbonati;
- additivi organici o inorganici;
- surfattanti che aumentano la bagnabilità della soluzione.

– **Decapaggio**

Implica l'immersione dei pezzi da trattare in una soluzione acida concentrata. Il decapaggio viene generalmente impiegato nella preparazione di superfici metalliche prima del trattamento finale. A seconda della natura del metallo da trattare possono essere usati diversi acidi. Per il decapaggio di acciai al carbonio si impiegano acido solforico e acido cloridrico, per gli acciai inossidabili acido cloridrico e fluoridrico.

– **Elettropulitura**

L'elettropulitura è una tecnica ampiamente usata per la pulitura delle superfici di oggetti che richiedono lavorazioni particolarmente accurate,

come ad esempio gli strumenti chirurgici. L'elettropulitura rimuove elettroliticamente un sottile strato superficiale dell'oggetto da trattare, che funge solitamente da anodo in una cella elettrolitica a corrente continua; in tal modo si ha la migrazione degli ioni metallici verso il catodo e la rimozione del metallo dall'anodo. Gli elettroliti impiegati sono miscele di vari acidi, solforico, cromico, citrico, fosforico, ai quali si possono aggiungere composti organici.

– **Pulitura a ultrasuoni**

La rimozione delle impurità può essere effettuata mediante una sorgente di ultrasuoni che svolge un'azione meccanica, talora condotta in combinazione con decapaggio chimico al fine di accelerare il processo di pulitura. Il vantaggio di questa tecnica risiede nel fatto che l'azione di pulitura raggiunge tutte le superfici del pezzo da trattare, anche quelle inaccessibili con altre tecniche.

In tabella 2.2 vengono riportate le tipologie di contaminanti presenti negli effluenti prodotti nelle diverse fasi di pretrattamento.

In tabella 2.3 vengono riportate le composizioni tipiche dei bagni di lavaggio e le concentrazioni dei contaminanti metallici presenti negli effluenti.

Tabella 2.2

Tipologie di contaminanti presenti negli effluenti delle fasi di pre-trattamento. Adattamento da: "Environmentally sound technologies in the metal finishing industry – Economical and Social Commission for Western Asia, United Nations, NY 2001"

Fase di pre-trattamento	Contaminanti/parametri degli effluenti
Lucidatura	Elettroliti e acidi esausti (pH acido)
Elettrolucidatura	Elettroliti Acido solforico Acido cromico Acido citrico e/o formico
Sbavatura e pulitura a tamburo	Metalli COD
Sgrassatura con solventi	Idrocarburi clorurati Alcooli Terpeni Chetoni Acqua regia Idrocarburi
Sgrassatura su base acquosa	Alcali o acidi Fosfati Tensioattivi Agenti complessanti Metalli pH
Decapaggio	Acido cloridrico o solforico Ioni di metalli disciolti
Attivazione e sgrassatura	Elettroliti
Lavaggio	Tutti i contaminanti indicati in tabella

Tabella 2.3

Composizione tipica dei bagni di lavaggio e contaminanti metallici nei relativi effluenti. Adattamento da: "Environmentally sound technologies in the metal finishing industry – Economical and Social Commission for Western Asia, United Nations, NY 2001"

Tipo di bagno	Bagni di lavaggio		Effluente
	Composizione chimica	Concentrazione a 21°C	Concentrazione dei metalli solubili nell'effluente (mg/l)
Alcalino	Sali alcalini come NaOH e KOH, carbonati alcalini, agenti chelanti, silicati, surfattanti	60-240 g/l	< 500 met. (*)
Alcalino per rame o acciaio	Idrossido di sodio Carbonato di sodio Trisodio fosfato Agenti surfattanti	38-60 g/l 75-115 g/l 60-115 g/l 4 g/l	< 500 Cu o Fe
Acido	Agenti emulsionanti, organici, agenti bagnanti, solventi miscibili in acqua	75-115 g/l	5'000-20'000 met.
	Acidi inorganici (solforico, fosforico) e acidi organici (gluconico)	10-15% vol.	5'000-20'000 met.
Detergente	Sali buffer, disperdenti, inibitori, agenti sequestranti, surfattanti, bagnanti	45-90 g/l	< 100 met.
Lavaggio elettrolitico	Idrossido di sodio Trisodio fosfato Acido glutammico Surfattanti	75-150 g/l 38-75 g/l 60-120 g/l	< 1'000 met.
Decapaggio rame (heavy)	Acido solforico Acido nitrico	32% vol. 12% vol.	20'000-30'000 Cu
Decapaggio rame (light)	Acido solforico	10% vol.	20'000-30'000 Cu
Decapaggio acciaio o rame	Acido cloridrico	55% vol.	30'000-40'000 Fe <4'000 Cu

(*) met.: metallo generico

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Environmentally sound technologies in the metal finishing industry – Economical and Social Commission for Western Asia, United Nations, NY 2001.

<http://www.escwa.org.lb/information/publications/edit/upload/tech-01-6-e.pdf>

2.2 Composizione degli effluenti dei trattamenti

Per le vere e proprie fasi di deposizione galvanica, si possono distinguere due tipologie di effluenti acquosi:

- scarichi periodici e discontinui di reflui concentrati (provenienti ad es. da bagni esausti, bonifica e pulizia delle vasche di processo);
- scarichi continui diluiti provenienti dalle operazioni di risciacquo che seguono i diversi trattamenti galvanici.

Affinché il processo di depurazione fornisca i migliori rendimenti, le due tipologie di effluenti vanno preferibilmente trattate separatamente, dato che il set-up impiantistico ottimale è definito in base alla composizione e alla portata della torbida in ingresso e il trattamento risulta tanto più efficace quanto più questi parametri si mantengono costanti nel tempo.

Le caratteristiche delle acque generate nelle operazioni di risciacquo successive al processo galvanico variano a seconda del tipo di lavorazione e possono essere così distinte:

- **acque alcaline**, che provengono dalle operazioni di lavaggio successive all'elettrodeposizione da bagni alcalini e che possono contenere Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , cianuri, carbonati, nitrati, silicati, fosfati alcalini, tensioattivi, oli e grassi;
- **acque acide**, che provengono da lavaggi successivi all'elettrodeposizione da bagni acidi e che possono contenere Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , acido solforico, acido nitrico e cloridrico;
- **acque cromatiche**, che provengono dal lavaggio successivo alla cromatura e contengono acido cromico e acido solforico.

Nella tabella 2.4 vengono riportati alcuni dati relativi alla concentrazione dei principali contaminanti (metalli e cianuri) nell'effluente in relazione al tipo di bagno galvanico impiegato.

Tabella 2.4

Concentrazione tipica dei contaminanti negli effluenti di alcuni processi galvanici. Adattamento da: "Environmentally sound technologies in the metal finishing industry – Economical and Social Commission for Western Asia, United Nations, NY 2001".

Composizione dei bagni	Concentrazione metalli e cianuri nei bagni (mg/l)	Concentrazione metalli e cianuri nell'effluente (mg/l)	
		2 l/h drag-out	9.5 l/h drag-out
Nichel 300 g/l solfato di nichel 60 g/l cloruro di nichel 45 g/l acido borico	82'000 Ni	171 Ni	855 Ni
Cromo 400 g/l acido cromico 4 g/l acido solforico	207'000 Cr	431 Cr	2'155 Cr
Rame (acido) 200 g/l solfato di rame 50 g/l acido solforico	51'500 Cu	107 Cu	535 Cu
Rame (cianuro) 23 g/l cianuro di rame 34 g/l cianuro di sodio 15 g/l carbonato di sodio	12'400 Cu 28'000 CN	2.8 Cu 58 CN	14 Cu 290 CN
Rame (pirofosfato) 30 g/l rame 218 sodio pirofosfato 0.4% vol. ammoniaca	30'000 Cu	62 Cu	310 Cu
Cadmio 26 g/l ossido di cadmio 109 g/l cianuro di sodio	23'000 Cd 57'700 CN	48 Cd 120 CN	240 Cd 600 CN
Zinco 60 g/l cianuro di zinco 42 g/l cianuro di sodio 75 g/l idrossido di sodio	33'800 Zn 48'900 CN	70 Zn 102 CN	350 Zn 510 CN
Ottone 30 g/l cianuro di rame 9 g/l cianuro di zinco 56 g/l cianuro di sodio 30 g/l carbonato di sodio	21'000 Cu 5'250 Zn 47'500 CN	44 Cu 11 Zn 99 CN	220 Cu 55 Zn 495 CN
Stagno (alcalino) 120 g/l sodio stannato 8 g/l idrossido di sodio 15 g/l acetato di sodio	53'000 Sn	110 Sn	550 Sn
Argento (cianuro) 30 g/l cianuro di argento 30 g/l cianuro di sodio 45 g/l carbonato di sodio	24'600 Ag 21'800 CN	51 Ag 45 CN	255 Ag 225 CN

2.2.1 Fosfatazione

La fosfatazione è un processo di conversione chimica condotto su base acida, volto a modificare la superficie del metallo con formazione di uno strato microcristallino protettivo. Il metallo base, a differenza di quanto accade nel processo di elettrodeposizione galvanica, partecipa direttamente alla reazione e diviene un componente del film superficiale. Il trattamento di fosfatazione è applicabile a tutte le leghe contenenti ferro.

La fosfatazione viene effettuata utilizzando due diversi tipi di sali:

- **FOSFATAZIONE CON SALI DI ZINCO**, che prevede l'immersione dei pezzi in un bagno contenente una miscela di fosfati acidi di zinco. La reazione tra gli ioni ferro del materiale da trattare e i fosfati acidi presenti nel bagno determinano la precipitazione di un sale microcristallino insolubile di elevata durezza;
- **FOSFATAZIONE CON SALI DI ZINCO E DI CALCIO**, che prevede l'immersione dei pezzi in un bagno contenente una miscela di fosfati acidi di zinco e di calcio. Questo trattamento permette la deposizione di un precipitato molto più fine e compatto del precedente, grazie all'effetto di catalisi omogenea operata dallo ione calcio.

Gli effluenti dei processi di fosfatazione richiedono un trattamento complesso per la presenza di prodotti secondari quali acidi, basi, tensioattivi e composti del fosforo. La scelta e il dimensionamento dell'impianto di trattamento richiede una completa caratterizzazione dei reflui e la quantificazione di tutti i contaminanti presenti, quali ad es. la quantità di residui metallici prodotti durante la fase di decapaggio, i solidi sospesi totali, gli oli e grassi che risultano dai processi di pulitura e da altre fasi di preparazione delle superfici.

Tabella 2.5
Composizione tipica dei bagni e degli effluenti per il trattamento di fosfatazione

FOSFATAZIONE		
	FOSFATAZIONE ALCALINA	FOSFATAZIONE A BASE DI ZINCO
BAGNI GALVANICI	<ul style="list-style-type: none"> – fosfati alcalini – acido fosforico libero – additivi – agenti ossidanti (clorati, cromati, nitriti) – fosfati – speciali attivatori (fluoruro o molibdato) 	<ul style="list-style-type: none"> – fosfati di zinco e calcio – agenti ossidanti (nitrato di Na) – additivi: fluoruri, nitrati, fluoruri di silicio, sali di nichel e manganese
CONTAMINANTI TIPICI	<ul style="list-style-type: none"> – Anioni: F^-, ClO^-, PO_4^{3-} – Metalli: Cr^{6+} 	<ul style="list-style-type: none"> – Metalli: Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} – Anioni: F^-, NO_3^-, PO_4^{3-}
TRATTAMENTI	Riduzione $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$	●
	Rimozione anioni	◆
	Rimozione Cr^{3+} e metalli	▲

2.2.2 Cromatazione

La cromatazione è un processo di conversione della superficie condotto per immersione del pezzo in una soluzione a base di acido cromico, con formazione di un film di sali misti di cromo e del metallo costituente il pezzo. La cromatazione è spesso preferita ad altri trattamenti per le caratteristiche di isolante elettrico che conferisce alla copertura e per la capacità di legarsi tenacemente alla superficie trattata conferendo ottime proprietà anticorrosive; consente anche di ottenere una superficie con porosità adeguata a ricevere ulteriori trattamenti come la verniciatura. Costituisce inoltre un passaggio fondamentale del post-trattamento della zincatura.

Tabella 2.6
Composizione tipica dei bagni e degli effluenti per il trattamento di cromatazione

CROMATAZIONE	
BAGNI GALVANICI	<ul style="list-style-type: none"> – acido cromico – cromati e dicromati – cloruri – fluoruri – solfati – borati – nitrati – acetati
CONTAMINANTI TIPICI	<ul style="list-style-type: none"> – Metalli: Cr^{6+} – Anioni: Cl^-, F^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, RCOO^-, H_2BO_3^-
TRATTAMENTI	Riduzione $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ●
	Rimozione anioni ◆
	Rimozione Cr^{3+} ▲

2.2.3 Anodizzazione

L'anodizzazione dei metalli costituisce un trattamento di ossidazione elettrolitica che accelera e amplifica il processo naturale di ossidazione, al fine di realizzare uno strato protettivo di copertura del pezzo che può raggiungere uno spessore circa un migliaio di volte superiore a quello che si produrrebbe per ossidazione naturale. Il processo è impiegato principalmente nelle lavorazioni dell'alluminio, sul quale produce uno strato protettivo di allumina (Al_2O_3); altri metalli ai quali può essere applicato sono il magnesio, il titanio, il tantalio e il niobio.

Tabella 2.7
Composizione tipica dei bagni e degli effluenti per il trattamento di anodizzazione

ANODIZZAZIONE	
BAGNI GALVANICI	– acido cromico – acido solforico – acido ossalico
CONTAMINANTI TIPICI	– Metalli: Cr^{6+} – Anioni: SO_4^{2-}
TRATTAMENTI	Riduzione $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ ●
	Rimozione anioni ◆
	Rimozione Cr^{3+} ▲

2.2.4 Cadmiatura

La cadmiatura consente di ottenere un ricoprimento di tipo sacrificale che esplica azione protettiva e mediante il quale, in ambiente corrosivo, è il cadmio depositato a dissolversi, lasciando inalterato il metallo sottostante. La cadmiatura, generalmente, prevede l'impiego di bagni alcalini al cianuro, preparati dissolvendo l'ossido di cadmio in una soluzione di cianuro di sodio. Tuttavia, per le problematiche generate dall'uso dei cianuri, vengono comunemente preferite composizioni alternative del bagno.

Tabella 2.8
Composizione tipica dei bagni e degli effluenti per il trattamento di cadmiatura

CADMIATURA				
	BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO		
BAGNI GALVANICI	<ul style="list-style-type: none"> – ossido di cadmio – cianuro di sodio – idrossido di sodio – carbonato di sodio 	<ul style="list-style-type: none"> – ossido di cadmio – acido solforico – brillantanti 		
CONTAMINANTI TIPICI	<ul style="list-style-type: none"> – Cianuri – Metalli: Cd²⁺ 	<ul style="list-style-type: none"> – Metalli: Cd²⁺ – Anioni: SO₄²⁻ 		
TRATTAMENTI	Rimozione cianuri	■	Rimozione anioni	◆
	Rimozione metalli	▲	Rimozione metalli	▲

2.2.5 Cromatura

Il processo si distingue in diverse lavorazioni, quali la cromatura a spessore dei metalli – condotta esclusivamente con bagni al cromo esavalente – la cromatura decorativa di materiali plastici o metallici e la cromatura da bagni al cromo trivalente.

I bagni più frequentemente utilizzati sono quelli a base di cromo esavalente, la cui composizione comprende acido cromico – che fornisce il cromo esavalente – e acido solforico che funge da catalizzatore per le reazioni di deposizione del cromo. In sostituzione dei bagni al cromo esavalente sono oggi disponibili anche quelli al cromo trivalente; tale alternativa è tuttavia praticabile solo per le lavorazioni di cromatura decorativa. Lo sviluppo di bagni al cromo trivalente è risultato difficoltoso in quanto il Cr^{3+} in acqua subisce un processo di solvatazione con formazione di complessi ionici stabili che impediscono il rilascio del cromo. Il processo di elettrodeposizione del Cr^{3+} viene condotto su linee a cella singola o doppia, i cui dettagli realizzativi non sono disponibili in letteratura in quanto coperti da brevetto.

Le motivazioni per la sostituzione del cromo esavalente con quello trivalente sono da ricondursi alla tossicità del primo e alle problematiche legate al suo smaltimento assieme alla maggior produttività e ai minori costi operativi ottenuti con il secondo.

La depurazione degli effluenti contenenti cromo esavalente prevede un trattamento preliminare di riduzione del Cr^{6+} a Cr^{3+} .

Tabella 2.9
Composizione tipica dei bagni e degli effluenti per il trattamento di cromatura

CROMATURA		
	BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)
BAGNI GALVANICI	– acido cromico – solfato di cromo – catalizzatori	– bagni a singolo elettrolita – bagni al solfato con anodi schermati – bagni al solfato con anodi insolubili
CONTAMINANTI TIPICI	– Metalli: Cr^{6+} – Anioni: SO_4^{2-}	– Metalli: Cr^{3+} – Anioni: SO_4^{2-}
TRATTAMENTI	Riduzione $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ●	Rimozione Cr^{3+} ▲
	Rimozione Cr^{3+} ▲	Rimozione anioni ◆
	Rimozione anioni ◆	

2.2.6 Nichelatura

I rivestimenti al nichel sono assai diffusi, sia per il valore protettivo e la durezza del rivestimento ottenuto, sia per l'aspetto che conferiscono agli oggetti trattati. Il nichel può essere depositato direttamente su molti substrati metallici quali acciaio, rame, ottone, leghe di zinco, alluminio; le leghe di zinco, tuttavia, possono subire l'attacco corrosivo da parte delle soluzioni acide di nichel, quindi è necessaria l'applicazione preventiva di uno strato protettivo di rame, depositato da una soluzione al cianuro. I vari tipi di nichelatura dipendono dalla composizione del bagno e dal tipo di processo adottato. Le formulazioni del bagno di nichelatura più utilizzate sono la soluzione di Watt, la soluzione al solfammato di nichel e quella al cloruro di nichel, le cui composizioni sono indicate nella tab. 2.10. Per la nichelatura vengono adottati due tipi di processo: quello elettrolitico e quello di riduzione chimica.

Nichelatura elettrolitica

La nichelatura elettrolitica è quella generalmente più adottata. Gli oggetti da nichelare, che hanno già subito un processo di pre-trattamento, fungono da catodo in un bagno elettrolitico in cui sono immerse anche alcune barre di nichel collegate all'anodo. Quando si alimenta la corrente, i cationi di nichel migrano verso il catodo, dove si scaricano depositandosi sotto forma di uno strato metallico continuo. All'anodo si ha invece la dissoluzione del metallo con formazione di ioni in soluzione, che vanno a reintegrare gli ioni scaricati al catodo. La reazione complessiva è un'ossidazione-riduzione.

Nichelatura chimica

Il processo di nichelatura chimica sfrutta l'azione diretta di sostanze riducenti sugli ioni di nichel da depositare. La deposizione si può ottenere su qualsiasi substrato, sia esso metallo, vetro, ceramica o plastica, ed è possibile ottenere un rivestimento di spessore uniforme indipendentemente dalla geometria dell'oggetto. Come agenti riducenti vengono usati boroidruri, idrazina o ipofosfito. I vantaggi del processo di nichelatura chimica sono l'eccellente adesione al substrato, l'elevata resistenza alla corrosione dovuta all'assenza di pori, l'elevata durezza e la resistenza all'usura.

Il processo di riduzione chimica dei sali di nichel è un processo autocatalitico in cui la riduzione del metallo è catalizzata dal materiale costituente gli oggetti immersi nel bagno.

Come si è visto, la composizione degli effluenti del trattamento di nichelatura varia a seconda del bagno di processo; è di fondamentale importanza mantenere separate le acque contenenti ioni nichel da effluenti contenenti cianuri per evitare la formazione di complessi nichel-cianuro molto stabili e quindi difficili da trattare.

Tabella 2.10

Composizione tipica dei bagni e degli effluenti per il trattamento di nichelatura

NICHELATURA			
	SOLUZIONE DI WATT	SOLUZIONE A BASE DI SOLFAMMATO DI NICHEL	SOLUZIONE A BASE DI CLORURO DI NICHEL
BAGNI GALVANICI	<ul style="list-style-type: none"> – solfato di nichel esaidrato – cloruro di nichel esaidrato – acido borico – tensioattivi (lauril solfato sodico) – brillantanti (acidi benzendisolfonici) 	<ul style="list-style-type: none"> – solfammato di nichel – saccarina/acido trisolfonico – naftalene 	<ul style="list-style-type: none"> – cloruro di nichel esaidrato
CONTAMINANTI TIPICI	<ul style="list-style-type: none"> – Metalli: Ni^{2+} – Anioni: SO_4^{2-}, Cl^-, $H_2BO_3^-$ – Composti organici, tensioattivi 		
TRATTAMENTI	Rimozione metalli		▲
	Rimozione anioni		◆
	Rimozione organici		✦

2.2.7 Ramatura

Le soluzioni utilizzate per la ramatura sono fundamentalmente di due tipi: basiche al cianuro e acide al solfato. L'impiego dei bagni del primo tipo ne consente la diretta applicazione ad acciai e leghe di zinco, a differenza dei bagni acidi che richiedono un substrato di rame.

Gli effluenti dei bagni alcalini, oltre agli ioni metallici, contengono cianuri.

Tabella 2.11
Composizione tipica dei bagni e degli effluenti per il trattamento di ramatura

RAMATURA		
	BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME
BAGNI GALVANICI	GENERALI – cianuro di rame – cianuro di sodio – carbonato di sodio – idrossido di sodio Ad ELEVATA EFFICIENZA – cianuro di rame – cianuro di potassio – carbonato di potassio – idrossido di potassio – tartrato di sodio e potassio	– solfato di rame – acido solforico – acido cloridrico
CONTAMINANTI TIPICI	– Metalli: Cu^{2+} – Cianuri: CN^-	– Metalli: Cu^{2+} – Anioni: SO_4^{2-} , Cl^-
TRATTAMENTI	Rimozione cianuri ■	Rimozione metalli ▲
	Rimozione metalli ▲	Rimozione anioni ◆

2.2.8 Zincatura

Nella zincatura elettrolitica si impiegano soluzioni di cianuro che presentano alcune serie problematiche quali l'elevata tossicità del bagno e la bassa conducibilità del mezzo, che può talvolta determinare una limitata efficienza del processo di depurazione degli effluenti prodotti. Le lavorazioni spesso prevedono dei post-trattamenti, quali:

- immersione in acido nitrico;
- immersione per cromatura;
- bagno di verniciatura a base acquosa.

La contaminazione degli effluenti del processo di zincatura è principalmente determinata dalla presenza di oli e grassi, provenienti dai pre-trattamenti, alcali, bagni alcalini, acidi di decapaggio, zinco metallico e tracce di cadmio e piombo, cianuri.

Tabella 2.12

Composizione tipica dei bagni e degli effluenti per il trattamento di zincatura

ZINCATURA				
	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	LEGHE DI ZINCO
BAGNI GALVANICI	<ul style="list-style-type: none"> – ossido di zinco – idrossido di sodio – cianuro di sodio – cianuro di zinco e sodio – cianuro di zinco 	<ul style="list-style-type: none"> – ossido di zinco – idrossido di sodio – idrossido di potassio 	<ul style="list-style-type: none"> – cloruro di zinco – cloruro di potassio/cloruro di sodio – acido bórico – tensioattivi 	<ul style="list-style-type: none"> – zinco-ferro – zinco-cobalto – zinco-nichel
CONTAMINANTI TIPICI	<ul style="list-style-type: none"> – Metalli: Zn^{2+} – Cianuri: CN^- 	<ul style="list-style-type: none"> – Metalli: Zn^{2+} 	<ul style="list-style-type: none"> – Metalli: Zn^{2+} – Anioni: $H_2BO_3^-$, Cl^- – Tensioattivi 	<ul style="list-style-type: none"> – Metalli: Zn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}
TRATTAMENTI	Rimozione cianuri ■	Rimozione metalli ▲	Rimozione metalli ▲	Rimozione metalli ▲
	Rimozione metalli ▲		Rimozione anioni ◆	
			Rimozione organici ✦	

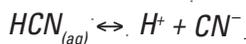
2.3 I cianuri

La rimozione dei cianuri rappresenta una delle principali criticità del trattamento degli effluenti dell'industria galvanica. In questo capitolo si è ritenuto opportuno dedicare loro una sezione in cui ne viene brevemente illustrato il chimismo e che può risultare utile per comprenderne il comportamento e le problematiche legate alla loro rimozione.

Le forme inorganiche del cianuro comprendono i cianuri liberi, i complessi metallo-cianuro deboli (WAD), i complessi forti (SAD), i tiocianati e i complessi metallo-tiocianati. In soluzione acquosa, il cianuro libero è presente in forma di HCN e nella sua forma deprotonata, l'anione cianuro CN^- . Vari metalli possono legarsi all'anione cianuro per formare complessi in fase acquosa o solida. Lo ione cianato CNO^- si forma soltanto in presenza di un forte ossidante; i tiocianati SCN^- sono presenti in diversi tipi di effluenti industriali.

Cianuro libero

Rappresenta la forma più tossica del cianuro. Comprende la forma $HCN_{(aq)}$, un acido debole, che può dissociare secondo la reazione:

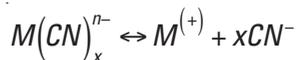


Per valori di pH inferiori a 9,24, HCN è la forma dominante del cianuro libero in soluzione, mentre a pH maggiori è l'anione CN^- a prevalere.

Complessi

L'anione CN^- è in grado di reagire con molti cationi metallici per formare complessi metallo-cianuro. Queste specie, tipicamente anioniche, possono essere rappresentate con la formula $M(CN)_x^{n-}$, dove M rappresenta il catione, x è il numero dei gruppi cianuro, n è la carica ionica del complesso.

La stabilità dei complessi metallo-cianuro è variabile e possono essere richieste condizioni di pH alcalino o acido per promuovere la dissociazione del complesso in un catione e il cianuro libero:



I complessi metallo-cianuro possono essere classificati in deboli e forti, in base alla forza del legame tra metallo e ione cianuro. I complessi caratterizzati da legame forte sono più stabili in soluzione acquosa e si dissociano solo limitatamente e lentamente.

– *Complessi metallo-cianuro deboli (WAD)*

Sono i complessi in cui gli ioni cianuro sono legati debolmente al catione

metallico e possono dissociarsi in condizioni debolmente acide ($\text{pH} = 4 - 6$), per produrre cianuri liberi. Per la loro facilità a dissociarsi, nell'ambito dei trattamenti degli effluenti sono spesso associati ai cianuri liberi. I complessi deboli più comuni includono: $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ e $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

– *Complessi metallo-cianuro forti (SAD)*

Sono i complessi che dissociano solamente in ambiente fortemente acido ($\text{pH} < 2$) e includono i complessi con i metalli come ferro, cobalto, platino e oro. Sono più stabili dei precedenti in soluzione acquosa e relativamente meno tossici. Tipici esempi di complessi forti sono: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ e $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$.

Cianati e tiocianati

Il cianuro libero può essere ossidato a cianato CNO^- e, per bassi valori di pH , presentarsi nella forma protonata HOCN . Il cianato è una forma meno tossica del cianuro libero.

Il cianuro libero può reagire con varie specie dello zolfo per formare tiocianati, SCN^- , non tossici. I tiocianati possono formare, a loro volta, numerosi complessi con vari metalli.

Come descritto più diffusamente nei capitoli dedicati alle tecnologie di depurazione dei reflui, il trattamento dei cianuri ne implica la separazione o la distruzione. Le tecniche di separazione si basano su processi che determinano un aumento della concentrazione dei cianuri nel mezzo per un successivo recupero. Nei processi di demolizione si attua invece la rottura del triplo legame carbonio-azoto del cianuro con formazione di composti innocui o meno tossici di quello di partenza. Poiché la demolizione dei cianuri si basa essenzialmente sull'ossidazione di C e N, i trattamenti depurativi che sfruttano tale processo sono generalmente indicati come metodi ossidativi.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Environmentally sound technologies in the metal finishing industry – Economical and Social Commission for Western Asia, United Nations, NY 2001.

<http://www.escwa.org.lb/information/publications/edit/upload/tech-01-6-e.pdf>

Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M. *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

SITI WEB

<http://www.ing.unitn.it/colombo>

<http://www.wnrc.uinc.edu>

<http://www.pfonline.com/issues/pfd.html>

3. Ottimizzazione dei processi e tecniche di prevenzione dell'inquinamento

In ambito industriale, le tecniche di prevenzione consistono nell'applicazione al processo produttivo, ai prodotti e ai servizi di specifiche strategie di gestione volte ad incrementare l'efficienza totale e a ridurre i rischi per la salute umana e per l'ambiente. Lo scopo è quello di migliorare la performance "ambientale" dei processi focalizzando l'attenzione sulle cause dei problemi piuttosto che sulle conseguenze.

L'applicazione di tecniche di prevenzione ai processi produttivi è volta alla conservazione delle risorse, all'eliminazione di materie prime nocive o tossiche, alla riduzione di scarti ed emissioni, e può coprire l'intero ciclo di vita di un prodotto. La loro implementazione si traduce in genere con l'ottimizzazione del processo, l'utilizzo di materie prime a maggiore rendimento, l'adozione di nuove tecnologie, il design di nuovi prodotti, ecc. e consente di eliminare l'uso inefficiente di alcune risorse, riducendo in tal modo la generazione di residui e beneficiando della diminuzione di parte dei costi di esercizio, grazie alla riduzione del volume degli effluenti da trattare e dei costi per l'eliminazione degli scarti. Investire in tecnologie per la prevenzione dell'inquinamento e per limitare il consumo di risorse è economicamente più vantaggioso e più redditizio sotto il profilo ambientale che adottare tecniche di trattamento delle emissioni a fine processo.

Un piano generale di prevenzione dell'inquinamento nell'industria galvanica può essere articolato come indicato in tabella 3.1 ed in tabella 3.2.

Nel seguito del capitolo vengono descritti gli interventi di prevenzione dell'inquinamento delle acque che possono essere efficacemente adottati nell'industria galvanica. Delle voci indicate nella tabella 3.2 sono state sviluppate quelle ritenute più significative e più attinenti al trattamento delle acque reflue e che riguardano, principalmente, la modifica della composizione dei bagni galvanici e il risparmio d'acqua.

Tabella 3.1

Piano generale di prevenzione dell'inquinamento nell'industria galvanica - Risparmio di energia. Adattamento da: "Environmentally sound technologies in the metal finishing industry – Economical and Social Commission for Western Asia, United Nations, NY 2001".

Obiettivo	Settore di intervento	Tecniche
Risparmio energia	Energia	<ul style="list-style-type: none"> • Uso di motori, illuminazione e impianti di raffreddamento più efficienti; • Regolazione dei bruciatori per ottimizzare il rapporto aria/combustibile; • Miglioramento dell'efficienza termodinamica del processo; • Isolamento delle linee di raffreddamento e riscaldamento.

Tabella 3.2

Piano generale di prevenzione dell'inquinamento nell'industria galvanica – Riduzione delle fonti di contaminazione. Adattamento da: "Environmentally sound technologies in the metal finishing industry – Economic and Social Commission for Western Asia, United Nations, NY 2001".

Obiettivo	Area di intervento	Tecniche
Riduzione delle fonti di contaminazione delle acque di processo	Pulitura e sgrassaggio	<ul style="list-style-type: none"> • Modifica dell'impianto di strippaggio/pulitura • Sostituzione dei materiali e dei solventi • Sostituzione dei componenti in soluzione acquosa • Modifica delle procedure di contenimento per le unità di pulitura • Miglioramento delle procedure di scolo dai pezzi • Riprogettazione dei sostegni degli oggetti per ridurre il drag-out • Modifica o installazione di sistemi di risciacquo • Modifica del progetto dell'impianto di lavaggio • Riformulazione delle fasi di pulitura e sgrassaggio
	Gestione trattamenti	<ul style="list-style-type: none"> • Pianificazione delle operazioni di manutenzione • Miglioramento della pianificazione della produzione per minimizzare il ricambio delle parti di impianto o delle materie prime • Controllo dell'inventario
	Controllo/prevenzione delle perdite	<ul style="list-style-type: none"> • Miglioramento delle procedure di storage and stocking • miglioramento delle procedure per le operazioni di carico-scarico e trasferimento • Installazione allarmi di overflow • Installazione di sistemi di recupero dei vapori • Ispezione e monitoraggio delle sorgenti di spillamento e perdita • leaking
	Preparazione e pulitura delle superfici	<ul style="list-style-type: none"> • Modifica dei sistemi di lavaggio spray • Sostituzione dei materiali di rivestimento • Miglioramento delle tecniche di deposizione • Modifiche del prodotto
	Modifiche del prodotto	<ul style="list-style-type: none"> • Cambiamento delle specifiche di prodotto • Modifiche del design o della composizione del prodotto • Modifica dell'imballaggio • Sostituzione delle materie prime
	Materie prime	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento della purezza delle materie prime • Sostituzione delle materie prime • Altre modifiche delle materie prime • Modifiche del processo
	Modifiche del processo	<ul style="list-style-type: none"> • Implementazione del ricircolo all'interno di un processo • Modifica degli impianti, del lay-out e delle tubazioni • Sostituzione dei catalizzatori usati • Introduzione di migliori sistemi di controllo • Aumento del volume dei container per minimizzarne la frequenza di sostituzione • Pulitura e sgrassaggio

3.1 Bagni galvanici

La prevenzione dell'inquinamento nei processi galvanici può essere condotta, innanzitutto, con una progettazione mirata della composizione dei bagni. Le tecniche di prevenzione includono il controllo continuo dei parametri della soluzione, la regolazione della temperatura, la scelta della concentrazione ottimale dei reagenti, l'aggiunta di sostanze surfattanti.

3.1.1 Composizione dei bagni

Un appropriato controllo dei parametri operativi dei bagni si traduce in una migliore qualità del prodotto e in un prolungamento della vita dei bagni. La strategia consiste nella determinazione dei parametri critici di processo e nel loro mantenimento in un range ottimale. Una volta stabiliti gli adeguati valori di set-point dei parametri di lavoro, il monitoraggio regolare della composizione chimica del bagno per la determinazione della quantità appropriata di reagenti da reintegrare contribuisce a garantire il mantenimento dell'efficienza del processo. Sebbene l'efficienza aumenti in modo direttamente proporzionale alla concentrazione del bagno, elevate concentrazioni di reagenti determinano tuttavia anche un aumento del drag-out e, di conseguenza, dei contaminanti presenti nell'effluente. Per questo, risulta di fondamentale importanza il controllo continuo della concentrazione dei reagenti in ciascuna linea di processo in modo da assicurare un efficace sistema di prevenzione dell'inquinamento senza inficiare la qualità del prodotto.

3.1.2 Temperatura dei bagni

L'aumento della temperatura dei bagni riduce la viscosità della soluzione, favorendo un più rapido allontanamento della soluzione dall'oggetto e riducendo in tal modo la quantità di soluzione trasportata per drag-out ai bagni successivi. Tuttavia, è preferibile non operare a temperature troppo elevate poiché in tali condizioni molti degli additivi utilizzati nei bagni possono subire degradazione e nelle soluzioni al cianuro, in particolare, si può determinare un indesiderato aumento della concentrazione dei carbonati. Elevate temperature di processo aumentano anche il grado di evaporazione della soluzione, il che può rappresentare un vantaggio quando si utilizza l'acqua proveniente dalle vasche di risciacquo per mantenere la composizione chimica appropriata: ciò riduce infatti la portata dell'effluente finale e permette il recupero del drag-out mantenendo inalterata la composizione chimica del bagno galvanico. In questi

casi, per compensare l'aumento di concentrazione dei contaminanti nel bagno risulta opportuno l'impiego di acqua de-ionizzata. L'aumento della temperatura di processo comporta tuttavia anche un aumento dei costi di esercizio. In generale, un aumento della temperatura dei bagni galvanici comporta i seguenti:

- VANTAGGI**
 - riduzione delle perdite per drag-out;
 - possibilità di utilizzo di soluzioni meno concentrate.

- SVANTAGGI**
 - aumento dei costi per l'energia;
 - aumento dell'evaporazione, con conseguente aumento delle quantità di acqua di reintegro;
 - aumento delle emissioni, con conseguente aumento dei rischi di esposizione per gli operatori.

3.1.3 Concentrazione dei bagni

È necessario determinare la concentrazione minima dei reagenti nei bagni galvanici per garantire un livello di qualità accettabile del prodotto. Se la linea di processo opera ad alta temperatura, si possono utilizzare concentrazioni inferiori del bagno ottenendo la stessa qualità di finitura. In generale, maggiore è la concentrazione dei reagenti in soluzione, maggiore è la viscosità e, di conseguenza, il drag-out. Il film che aderisce all'oggetto durante l'estrazione dal bagno possiede infatti un maggior spessore e il tempo di sgocciolamento alla vasca di processo subisce un incremento. La riduzione della concentrazione del bagno galvanico può invece aumentare la capacità della soluzione di processo di defluire dalla superficie dell'oggetto trattato e ridurre il drag-out.

Nella scelta della concentrazione ottimale del bagno è pertanto necessario stabilire un compromesso tra qualità del prodotto – che aumenta con la concentrazione del bagno – e riduzione del carico di contaminanti trasferito all'effluente, favorita invece da basse concentrazioni.

In generale, una diminuzione della concentrazione del bagno galvanico comporta i seguenti:

- VANTAGGI**
 - riduzione delle perdite per drag-out;
 - riduzione delle quantità di chemicals e dei relativi costi;
 - riduzione degli scarti.

- SVANTAGGI**
 - riduzione della tolleranza alle impurità;
 - non applicabilità in alcune lavorazioni che richiedono specifiche concentrazioni del bagno.

3.1.4 Aggiunta di sostanze surfattanti

L'aggiunta di una piccola quantità di surfattante al bagno galvanico può ridurre le perdite per drag-out fino al 50%; l'impiego di surfattanti ionici può tuttavia alterare la qualità della copertura metallica e ostacolare il recupero dei metalli dagli effluenti. Per l'impiego di sostanze surfattanti è necessario perciò condurre specifiche prove per la determinazione degli effettivi benefici e per assicurarne la compatibilità con la composizione chimica del bagno, specialmente nei processi di cromatura a spessore. I surfattanti possono anche generare schiume che rendono più difficoltoso il trattamento degli effluenti. In generale, l'aggiunta di surfattanti al bagno galvanico comporta i seguenti:

- | | |
|------------------|---|
| VANTAGGI | – riduzione fino al 50% delle perdite per drag-out;
– possibilità di miglioramento della qualità della finitura. |
| SVANTAGGI | – possibilità di formazione di schiume;
– possibile incompatibilità con la composizione dei bagni. |

3.1.5 Impiego di complessanti non-chelanti

L'uso di agenti complessanti, inclusi i chelanti, per il mantenimento in soluzione degli ioni metallici a concentrazioni superiori al normale limite di solubilità, è piuttosto diffuso nell'industria galvanica. Agenti chelanti vengono generalmente usati in bagni di decapaggio, pulitura e nei bagni galvanici di finitura chimica, nei quali giocano un ruolo fondamentale per la corretta conduzione del processo stesso. In generale, complessanti deboli come i fosfati e silicati sono usati per le fasi di pulitura e di decapaggio. In bagni galvanici per trattamenti non elettrici vengono impiegati acidi organici come l'acido citrico, maleico e ossalico. Nelle fasi di pulitura è possibile usare anche EDTA.

Quando i chelanti sono presenti nell'effluente possono ridurre o inibire del tutto la precipitazione dei metalli: negli impianti di depurazione che adottano tale sistema di rimozione risulta necessario l'impiego di unità aggiuntive di trattamento, con conseguente aumento della complessità impiantistica e dei costi.

Un vantaggio fondamentale nell'uso dei complessanti non chelanti consiste pertanto nella maggior facilità di rimozione dei metalli dagli effluenti. Nei bagni di processo in cui non si fa uso di chelanti è richiesto, tuttavia, uno stadio di filtrazione per la rimozione dei solidi. I costi di esercizio, che oltre alle operazioni di manutenzione devono prevedere il ricambio e lo smaltimento degli elementi filtranti, possono essere tuttavia compensati dai risparmi ottenuti grazie alla minor quantità di residui generati nel trattamento dei reflui e dalla riduzione dei costi per lo smaltimento dei bagni esausti.

3.2 Reagenti dei bagni galvanici

Le condizioni per la sostituzione di uno o più reagenti o per la riduzione delle concentrazioni del bagno galvanico in un processo esistente sono:

- qualità e rendimento superiori, o almeno uguali, a quelli originari;
- diminuzione della quantità e tossicità degli scarti generati;
- costi accettabili.

Anche nei casi in cui tali condizioni risultino soddisfatte, l'applicazione di processi sostitutivi o l'impiego di soluzioni meno concentrate nei bagni possono incontrare alcuni ostacoli, quali:

- esigenze particolari di trattamento per cui la composizione dei bagni e il processo sono fissi e non modificabili;
- comparsa di effetti secondari quali fenomeni di corrosione dell'oggetto o delle vasche di processo, scarsa conoscenza del comportamento chimico del reagente sostitutivo, difficoltà di trattamento degli scarti generati;
- alterazioni della copertura e delle caratteristiche del prodotto;
- sicurezza e affidabilità del processo non garantite.

3.2.1 Sostituzione dei bagni al cianuro

Nonostante il controllo dei cianuri negli effluenti non risulti eccessivamente complesso dal punto di vista impiantistico, uno dei problemi di trattamento che si incontrano con l'applicazione di tecnologie tradizionali di depurazione quali l'ossidazione chimica con sodio ipoclorito è costituito dalla possibilità che nel processo vengano generati composti organici alogenati. La sostituzione dei bagni galvanici al cianuro con altri reagenti può pertanto semplificare il processo di trattamento degli effluenti, ridurre i costi e diminuire la quantità di residui prodotti. Composizioni alternative dei bagni sono disponibili per la maggior parte dei processi, quali l'argentatura, la cadmiatura, la zincatura, la doratura e la ramatura, tuttavia le sole alternative di fatto percorribili e vantaggiose su scala industriale sono la sostituzione dei bagni al cianuro di zinco o rame con elettroliti acidi.

Le principali limitazioni che si incontrano nella sostituzione dei bagni al cianuro sono le seguenti:

- scarse proprietà di rimozione dei grassi dei bagni senza cianuro;

- difficoltà di controllo e mantenimento delle proprietà dei bagni;
- contaminazione dei reflui dai chemicals sostitutivi dei cianuri;
- modifiche delle caratteristiche della copertura;
- aumento dei costi.

3.2.2 Sostituzione del cromo esavalente

L'uso del cromo esavalente nell'industria galvanica è ampiamente diffuso, in quanto garantisce alle superfici trattate un'eccellente resistenza alla corrosione, un basso coefficiente di attrito, una elevata durezza, caratteristiche tutte difficilmente ottenibili con l'impiego di reagenti alternativi.

Sebbene non sia sempre possibile sostituire i bagni al cromo esavalente, esistono alcune alternative tecnicamente percorribili che fanno uso di elettroliti contenenti cromo trivalente in applicazioni specifiche che riguardano in particolare la cromatura superficiale. Ad oggi, il limite superiore della protezione alla corrosione offerto dalle coperture al cromo trivalente è pari al livello di protezione garantito dalle finiture ottenute con cromo esavalente.

Allo stato attuale della tecnica galvanica la sostituzione del Cr^{6+} nei processi di deposizione a spessore non appare del tutto praticabile su scala industriale, anche se alcune potenziali alternative quali, ad esempio, il carburo composito di Ni-W-Si, hanno fornito promettenti risultati in fase di sperimentazione. Sono peraltro disponibili in commercio nuove formulazioni prive di Cr^{6+} basate su soluzioni composite di fluoruro di zirconio e composti organici, di fluoruro di titanio o silani, ma il loro impiego presenta delle limitazioni, ad esempio riguardo alle non ideali caratteristiche di protezione alla corrosione nel trattamento di substrati di zinco o alluminio e alla difficoltà di applicazione di ulteriori strati con funzione decorativa. Per alcune applicazioni specifiche un'alternativa all'impiego di Cr^{6+} può essere rappresentata dalla sostituzione del processo di cromatura con la nichelatura chimica.

3.3 Elementi tecnologici e materiali

Un impianto industriale può implementare diverse tecniche per ridurre la contaminazione dei bagni di processo, aumentarne la durata e limitare la generazione di scarti. Queste includono anche una scelta appropriata degli anodi e l'impiego di acqua purificata.

3.3.1 Ottimizzazione degli anodi

Gli elementi anodici impiegati nel processo galvanico contengono spesso impurezze che possono provocare la contaminazione del bagno. La composizione dell'anodo influisce perciò sulla resa e sulla qualità del processo galvanico e l'utilizzo di anodi ad elevato grado di purezza può contribuire a limitare questo inconveniente. Tuttavia, il costo di anodi ad elevata purezza è in genere molto più elevato di quelli tradizionali e in taluni casi, per prevenire il passaggio delle impurità insolubili al bagno, si preferisce adottare semplici accorgimenti quali il rivestimento degli elementi con tessuto, che deve essere realizzato con materiali compatibili con la soluzione di processo. Per alcuni bagni, come quelli al cianuro di rame, la copertura dell'anodo non è tuttavia realizzabile. Anche un'ottimale posizionamento dell'anodo nella cella può migliorare la qualità del processo, producendo minori residui e evitando ulteriori lavorazioni di finitura degli oggetti trattati.

3.3.2 Impiego di acqua purificata

L'impiego di acqua deionizzata, distillata, o proveniente da trattamento con osmosi inversa elimina il problema della presenza di specie come calcio, ferro, magnesio, manganese, cloro, carbonati e fosfati che possono ridurre l'efficienza del risciacquo, aumentare il drag-out e la frequenza di sostituzione del bagno. La presenza massiccia di queste specie può anche comportare una maggiore complessità impiantistica dei sistemi di depurazione finali e un incremento dei residui prodotti nel trattamento.

3.4 Consumi di acqua

La maggior parte degli effluenti dei processi galvanici derivano dalle operazioni di risciacquo, che seguono ciascuna fase di lavorazione e che devono essere condotte in maniera ottimale. Il risciacquo costituisce un momento essenziale del processo galvanico in quanto deve preparare adeguatamente la superficie del pezzo per la successiva fase di lavorazione, terminare la reazione chimica sviluppata nel bagno e prevenire la contaminazione dei bagni dovuta al drag-out, ossia al trascinarsi della soluzione che rimane adesa alla superficie dell'oggetto nel passaggio da una fase all'altra del processo. Un lavaggio inefficace può portare infatti alla formazione di imperfezioni inaccettabili dell'oggetto trattato.

Tecniche alternative al risciacquo tradizionale risultano efficaci solo se progettate, realizzate e condotte in modo appropriato. In alcuni casi, la sola possibilità di prevenire la contaminazione o di ridurre il carico di contaminanti nell'effluente consiste nell'installazione di unità di recupero e riutilizzo nella linea di risciacquo.

Il livello di qualità dell'acqua da utilizzare per il risciacquo dipende dalle esigenze particolari del processo; è possibile operare una scelta tra:

- acqua di pozzo o acquedotto;
- acqua di riciclo depurata mediante scambio ionico;
- acqua deionizzata;
- effluente riciclato.

Strategie generali per la riduzione delle quantità o per il miglioramento della qualità delle acque di risciacquo sono il controllo del carico inquinante e il recupero con riciclo dei reagenti contenuti nell'acqua usata per il risciacquo. Anche il controllo del drag-out della soluzione dai bagni di processo consente la minimizzazione del consumo o il miglioramento qualitativo dell'acqua di lavaggio. Questi metodi comportano un significativo beneficio per il processo depurativo dei reflui, in termini di esercizio di impianto e di quantità di residui generati nel trattamento finale. La quantità di residui prodotti nel processo depurativo è infatti proporzionale alla quantità di chemicals dei bagni galvanici che passano nell'acqua di risciacquo. Ciascuna tecnica impiegata per la riduzione del drag-out favorisce anche una minore produzione di residui nel processo di depurazione dei reflui.

3.4.1 Riduzione del drag-out

Il drag-out, ossia il trascinamento di aliquote della soluzione di processo fuori dal bagno, rappresenta la principale fonte di contaminazione dell'acqua di risciacquo. La riduzione del drag-out costituisce pertanto un metodo estremamente efficace per estendere la vita dei bagni di processo, per limitare gli scarti di produzione e per il risparmio di acqua nelle fasi di risciacquo. La quantità di soluzione trasportata per drag-out varia considerevolmente a seconda della lavorazione e delle varie fasi che la costituiscono. I processi condotti con rotobarile, ad esempio, trasferiscono alla fase di risciacquo una quantità di soluzione 10 volte superiore rispetto a quella che viene trasferita nel tipico processo a telaio.

Diversi fattori contribuiscono al drag-out, inclusi la forma e la dimensione dell'oggetto trattato, la viscosità del bagno, la concentrazione della soluzione, la sua tensione superficiale, la temperatura di processo. L'implementazione della maggior parte dei metodi di riduzione del drag-out risulta economicamente conveniente e, in molti casi, il periodo di pay-back è breve. Il maggior vantaggio economico è rappresentato dalla riduzione dell'uso dei reagenti chimici, ma risultano sensibilmente inferiori anche i costi per il trattamento degli effluenti. Molte delle tecniche di riduzione del drag-out consistono semplicemente in un miglioramento delle fasi di lavorazione: ad esempio, una diminuzione della velocità di spostamento delle rastrelliere, oppure un aumento del tempo di sgocciolamento degli oggetti, non richiede alcun investimento aggiuntivo e garantisce in genere la riduzione del drag-out senza compromettere o rallentare in modo significativo il processo produttivo.

Il drag-out può essere ridotto mediante l'utilizzo di semplici accorgimenti tecnici, quali ad esempio:

- diminuzione della velocità di estrazione degli oggetti dal bagno galvanico e aumento del tempo di sgocciolamento;
- modifica della concentrazione e della temperatura del bagno;
- miglioramento ingegneristico della rastrelliera;
- uso di vasche di drag-out;
- conduzione del risciacquo al di sopra della vasca di processo;
- insufflazione d'aria sugli oggetti.

Queste tecniche vengono descritte in dettaglio nelle sezioni che seguono.

Estrazione dal bagno e tempo di sgocciolamento

La velocità alla quale l'oggetto viene estratto dal bagno di processo ha un effetto significativo sul volume di drag-out. Quanto più lentamente l'oggetto

è rimosso dal bagno, tanto più sottile è il film di soluzione che aderisce alla superficie e tanto minore risulta quindi la quantità di soluzione trasferita al bagno di risciacquo.

In generale, la riduzione della velocità di estrazione dell'oggetto dal bagno galvanico comporta i seguenti:

- VANTAGGI** – minore concentrazione di contaminanti nell'acqua di risciacquo.
- SVANTAGGI** – difficoltà di controllo del tempo di drenaggio quando gli oggetti vengono rimossi manualmente;
 - possibile insorgenza di problemi di controllo di qualità;
 - possibile insorgenza di ritardi nella produzione.

Progettazione e manutenzione dei telai

La disposizione degli oggetti sui telai può avere un effetto rilevante sulla quantità di soluzione trasportata alle vasche di risciacquo. Il posizionamento dei pezzi in modo che la soluzione possa sgocciolare liberamente riduce il drag-out. Anche un'accurata e costante manutenzione dei telai, per evitare la contaminazione dei bagni con ruggine e/o sali depositati sugli elementi di sostegno, comporta significativi vantaggi in termini sia produttivi che di riduzione della quantità di reflui generati.

In generale, una buona progettazione ed una costante manutenzione dei telai comporta i seguenti:

- VANTAGGI** – miglioramento del drenaggio;
 - riduzione della contaminazione dell'acqua di risciacquo;
 - esigui costi aggiuntivi.

Serbatoi di drag-out

I serbatoi di drag-out sono essenzialmente delle vasche di risciacquo statiche che operano in modo discontinuo, usate principalmente nei processi che operano ad alta temperatura. Il pezzo viene introdotto nella vasca prima della fase di risciacquo vera e propria. I serbatoi di drag-out operano senza flusso continuo di acqua in ingresso, per cui è necessario prevedere un'agitazione mediante insufflazione d'aria per facilitare il risciacquo. La concentrazione dei reagenti nel serbatoio di drag-out aumenta nel corso di successive lavorazioni, fino a raggiungere un valore tale da consentire il trasferimento della soluzione nel bagno di processo; ciò compensa le perdite dovute all'elevato grado di evaporazione nel processo. Tipicamente, le soluzioni di drag-out sono aggiunte al bagno di processo manualmente, anche se i sistemi automatizzati consentono un miglior controllo della concentrazione dei bagni.

In generale, l'utilizzo di serbatoi di drag-out nella lavorazione comporta i seguenti:

- VANTAGGI**
 - possibilità di rabbocco del bagno di processo;
 - riduzione dei costi per la sostituzione dei reagenti;
 - riduzione dell'uso dell'acqua di risciacquo fino al 50%.
- SVANTAGGI**
 - possibilità che le soluzioni riciclate contengano dei contaminanti;
 - possibile necessità di un pre-trattamento della soluzione di drag-out prima dell'introduzione nel bagno galvanico.

Risciacquo condotto al di sopra della vasca di processo

Il risciacquo dei pezzi al di sopra della vasca di processo consente la restituzione diretta dei reagenti al bagno galvanico, ma determina anche l'introduzione di un quantitativo supplementare di acqua. Poiché è necessario garantire il mantenimento della concentrazione della soluzione di processo, questa modalità di risciacquo è pertanto applicabile solamente nei casi in cui il grado di evaporazione del bagno risulta elevato. La pratica va condotta avendo cura di evitare che parte della soluzione ricada, involontariamente, sui componenti metallici degli impianti ed è usuale nei processi non elettrici, in quanto la superficie delle vasche è libera da parti metalliche che possono essere danneggiate per corrosione.

Insufflazione di aria

L'insufflazione d'aria sugli oggetti durante l'estrazione dal bagno di processo determina l'asportazione della soluzione dalla superficie del pezzo e la sua diretta restituzione al bagno; in tal modo viene recuperato il drag-out e ridotta la quantità d'acqua necessaria per il risciacquo. In alcune applicazioni l'asciugatura rapida del pezzo che consegue all'insufflazione d'aria può tuttavia determinare la formazione di difetti sulla superficie.

In generale, l'insufflazione di aria comporta i seguenti:

- VANTAGGI**
 - miglioramento dell'asciugatura;
 - riduzione della quantità d'acqua necessaria per il risciacquo;
 - restituzione della soluzione al bagno di processo.
- SVANTAGGI**
 - possibile formazione di difetti della superficie trattata.

Tecniche specifiche per la riduzione del drag-out nei trattamenti a rotobarile

Nei trattamenti a rotobarile le perdite di soluzione di processo per spillamento o per fuoriuscita sono meno frequenti che nei processi a telaio, dato che i rotobarili vengono trasferiti automaticamente da una vasca alla successiva; tuttavia il volume di drag-out è maggiore rispetto alle lavorazioni a telaio, poiché viene trattenuta una maggiore quantità di soluzione e lo sgocciolamento

può risultare a volte difficoltoso. Anche in questo caso l'aumento del tempo di sgocciolamento riduce il drag-out. Per minimizzare il drag-out è opportuno utilizzare barili di dimensioni appropriate e provvisti di fori di sgocciolamento con superficie più ampia possibile.

Tempo di contatto

Per tempo di contatto si intende l'intervallo di tempo in cui gli oggetti permangono all'interno del bagno di risciacquo. Una volta definite le dimensioni della vasca di processo e in funzione anche della forma dell'oggetto da trattare, l'efficienza dell'operazione di risciacquo e la velocità di produzione dipendono strettamente dal tempo di contatto. Mentre la prima trae beneficio da un aumento del tempo di contatto, la velocità di produzione varia invece in modo inversamente proporzionale a questo; è opportuno, quindi, ricercare una soluzione di compromesso che consenta la migliore combinazione tra le due contrapposte esigenze. In generale, l'ottimizzazione del tempo di contatto comporta i seguenti:

- VANTAGGI**
 - miglioramento dell'efficienza del risciacquo;
 - possibile riduzione della contaminazione delle acque di risciacquo.
- SVANTAGGI**
 - possibile riduzione dell'efficienza di risciacquo per tempi di contatto eccessivamente brevi;
 - necessità di prove preliminari per determinare l'efficienza di risciacquo ottimale;
 - possibile diminuzione della velocità di produzione per tempi di contatto eccessivamente lunghi.

Agitazione

L'agitazione dei bagni di risciacquo riduce il tempo di contatto necessario e determina un miglioramento dell'efficienza dell'operazione. L'agitazione può essere condotta mediante insufflazione di aria o pompaggio di acqua nella vasca di risciacquo. Le bolle d'aria creano il miglior livello di turbolenza per rimuovere la soluzione di processo dalla superficie degli oggetti, sebbene possano determinare elevati livelli di emissioni aeriformi.

In generale, l'agitazione dei bagni di risciacquo comporta i seguenti:

- VANTAGGI**
 - miglioramento dell'efficienza del risciacquo;
 - riduzione dei consumi d'acqua.
- SVANTAGGI**
 - necessità di utilizzo di aria ad elevato grado di purezza al fine di evitare il trasferimento di impurità al bagno di risciacquo pregiudicando la qualità della finitura;
 - possibile necessità di una vasca addizionale di ricircolo nei sistemi che utilizzano il pompaggio di acqua per l'agitazione.

3.4.2 Misura del drag-out

La misura del drag-out è di fondamentale importanza per valutare l'efficacia delle tecniche di riduzione del carico di contaminanti nell'effluente. Il valore di drag-out può essere determinato in modo indiretto per mezzo di tensiometri, che misurano la tensione superficiale della soluzione in base alla resistenza offerta dalla stessa all'estrazione di un anello, o con misure di conduttività, che presentano il vantaggio di poter essere condotte direttamente in situ evitando di ricorrere a test di laboratorio.

3.4.3 Risciacquo

Nelle sezioni che seguono vengono descritte alcune metodologie di risciacquo che possono risultare efficaci per la riduzione dei consumi d'acqua.

Risciacquo in controcorrente

Il risciacquo in controcorrente prevede una serie di vasche di risciacquo nelle quali l'acqua fluisce in verso opposto al flusso di lavorazione. L'acqua viene reintegrata solamente nell'ultima vasca di risciacquo, dalla quale è convogliata per overflow alle vasche precedenti. L'effluente lascia quindi il sistema dalla prima vasca di risciacquo e, se ricco di reagenti, può essere reinviato alla vasca di processo. Il risparmio d'acqua dipende dal numero di vasche installate: si possono ottenere riduzioni dei consumi d'acqua fino al 95% qualora vengano impiegate tre vasche di risciacquo. Limitazioni nell'uso di sistemi di risciacquo in controcorrente possono essere costituite dalla necessità di ampie superfici di impianto per il posizionamento delle vasche e per il possibile aumento dei tempi complessivi di lavorazione.

Risciacquo statico

Quando non risulta possibile applicare un sistema in controcorrente, il risciacquo statico viene condotto nella prima vasca dopo il bagno di processo, dove aumenta gradualmente la concentrazione dei costituenti il bagno trasportati per drag-out. Con il risciacquo statico impiegato nei processi a bassa temperatura può essere ottenuto un recupero del drag-out pari all'80%. Periodicamente, la concentrazione nel bagno di risciacquo raggiunge valori sufficienti per consentirne il reintegro nel bagno di processo.

Risciacquo ad alta temperatura

Il risciacquo a caldo è particolarmente indicato per la rimozione delle soluzioni alcaline, come i bagni di pulitura e i bagni al cianuro. Le soluzioni alcaline tendono infatti a solidificare sulla superficie degli oggetti quando immersi in

acqua fredda, rendendo difficile la fase di pulitura. I risciacqui a caldo aumentano l'efficienza del risciacquo.

In generale, il risciacquo ad alta temperatura comporta i seguenti:

- VANTAGGI**
 - incremento dell'efficienza di risciacquo;
 - riduzione dei consumi d'acqua.

- SVANTAGGI**
 - necessità di un maggior numero di fasi di risciacquo;
 - necessità di vasche aggiuntive;
 - necessità di maggiori superfici di impianto;
 - necessità, in alcuni casi, di far uso di acqua deionizzata per il riutilizzo dell'acqua di risciacquo.

Risciacquo reattivo

Il risciacquo reattivo richiede una minor quantità d'acqua e consente anche un risparmio di reagenti. La maggior parte delle lavorazioni di preparazione delle superfici prevede il trattamento dell'oggetto con una soluzione alcalina a cui segue un decapaggio acido. Il risciacquo reattivo sfrutta le proprietà chimiche di questi bagni e consiste nell'alimentare l'acqua proveniente dalla vasca di decapaggio a quella di risciacquo alcalino; in tal modo si ottiene la neutralizzazione della soluzione di risciacquo alcalino e si previene il traferimento di sostanze alcaline al decapaggio, prolungandone in tal modo la durata. Bisogna comunque ricordare che in alcuni casi il metodo non è praticabile, ad esempio nelle lavorazioni alcaline al cianuro, in cui l'immissione di una soluzione acida nel risciacquo alcalino determinerebbe l'emissione di acido cianidrico HCN volatile.

Con il risciacquo reattivo i consumi d'acqua possono essere ridotti fino al 50%.

Risciacquo spray

Un'alternativa all'impiego delle vasche di risciacquo è rappresentata dal risciacquo spray, condotto a mezzo di ugelli posti al di sopra delle vasche di processo in modo da restituire il drag-out direttamente al bagno.

Il consumo d'acqua del sistema spray è inferiore del 10-25 % rispetto al risciacquo ad immersione. La tecnica non è tuttavia sempre applicabile, in quanto il getto spray può non raggiungere tutte le parti dell'oggetto. L'efficacia del risciacquo spray dipende quindi dalla geometria e dalla complessità dell'oggetto e in genere risulta inferiore a quella del risciacquo in controcorrente.

La tecnica spray può essere combinata con il risciacquo ad immersione; in questo caso l'oggetto subisce un primo risciacquo spray allo scopo di rimuovere e restituire direttamente al bagno galvanico la maggior parte del drag-out, per poi essere immerso in una vasca di risciacquo. L'impiego di questa tecnica combinata consente risparmi di acqua fino al 75%.

In generale, l'impiego del risciacquo spray comporta i seguenti:

- VANTAGGI**
- riduzione del drag-out fino al 75%;
 - possibilità di un miglior controllo della qualità della finitura.
- SVANTAGGI**
- scarsa efficacia per il risciacquo di oggetti di forma complessa.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Twining Project HU/IB/2001/EN
Implementation of the IPPC Directive
*Guidance document on best available
techniques for the surface treatment sector,*
Final draft, Nov. 2003.

European Commission *Integrated pollution
prevention and control – Reference
document on best available techniques for
the surface treatment of metals and plastics,*
Aug. 2006.

4. Tecnologie di trattamento

Le tecnologie di trattamento degli effluenti acquosi vengono implementate su una o più unità in grado di separare i contaminanti dal mezzo, diminuirne la tossicità o la mobilità, ridurre il volume dell'effluente contaminato. In questo lavoro, le tecnologie applicabili alla depurazione delle acque dell'industria galvanica – descritte in dettaglio nei capitoli successivi – sono state ripartite in tre categorie, distinte in base al principio fondamentale di funzionamento.

Trattamenti chimico-fisici

I trattamenti chimico-fisici si basano sullo sfruttamento delle proprietà chimiche e/o fisiche dei contaminanti o del mezzo.

Nei trattamenti basati strettamente su principi fisici, le specie contaminanti non subiscono modificazioni della struttura, della composizione e/o delle proprietà chimico-fisiche e vengono semplicemente trasferite o concentrate in un mezzo diverso da quello originario, che ne consente una più facile separazione.

I trattamenti prettamente chimici si basano invece sulla trasformazione chimica dei contaminanti per renderli più stabili, più facilmente separabili dal mezzo acquoso o meno tossici. Trattamenti chimici possono essere usati, ad esempio, per convertire un metallo in soluzione in una forma solida insolubile, separabile per precipitazione, filtrazione, ecc. oppure per la degradazione di composti tossici, come ad esempio nei processi ossidativi dei cianuri.

In realtà, gran parte delle tecniche di trattamento sfruttano una combinazione di processi chimici e fisici per cui si è preferito raggruppare in un'unica categoria "chimico-fisica" tutte le tecniche basate su questi principi.

Anche i trattamenti elettrici ed elettrochimici, basati essenzialmente su processi di natura elettrica, sono stati inclusi in questa sezione.

Trattamenti biologici

I trattamenti biologici si basano sulla rimozione dei contaminanti per mezzo dell'azione metabolica dei microrganismi, che ne operano una degradazione a composti più stabili e/o innocui, come ad esempio CO_2 e H_2O nelle tecniche bioossidative.

Trattamenti termici

Nei trattamenti termici viene utilizzato il calore per la separazione dei contaminanti dal mezzo acquoso, per incrementare la velocità delle reazioni di degradazione o per la distruzione completa delle sostanze indesiderate.

Nei capitoli che seguono le tecnologie di trattamento vengono presentate in base alla classificazione appena descritta. Per ogni tecnologia presa in esame viene fornita una descrizione del funzionamento e dei principi su cui si basa il trattamento depurativo, assieme ad uno schema semplificato di impianto o di processo. Il campo di applicazione di ciascuna tecnologia – inteso come tipologia di contaminanti che con il suo impiego può essere rimossa dagli effluenti liquidi delle lavorazioni – oltre ad essere riportato nel testo, è indicato sin dall'inizio mediante un simbolo (●, ■, ▲, ◆, ✦, si veda la tabella 2.1) che rimanda alle caratteristiche dei reflui prodotti nelle diverse lavorazioni descritte al Cap. 2; ciò al fine di consentire una più immediata individuazione dello specifico ambito applicativo di ciascuna tecnica depurativa. Per ogni singola tecnologia riportata si è cercato, inoltre, di individuare i principali vantaggi e i limiti di applicazione e, attraverso un'analisi condotta in base a criteri comuni di valutazione, di fornire alcuni elementi utili per la determinazione delle opportunità di impiego in ciascun ambito produttivo.

Particolari approfondimenti sono stati dedicati alle tecnologie di abbattimento dei cianuri, per l'importanza che tale problematica riveste nel settore galvanico.

Va ricordato, infine, che, sebbene tutte le tecnologie riportate siano applicabili al trattamento degli effluenti, nell'industria galvanica alcune di esse possono essere utilizzate più vantaggiosamente non tanto come sistemi end-of-pipe – ovvero come unità di depurazione finale dei reflui prodotti nel ciclo di lavorazione –, ma piuttosto come sistemi up-stream, ossia vere e proprie fasi di processo che consentono ad esempio il recupero e il riutilizzo di prodotti dai bagni galvanici, la riduzione dei consumi di acqua grazie alla possibilità di riutilizzo di acqua depurata nel ciclo di lavorazione, la riduzione del carico inquinante dei reflui inviati all'unità di trattamento finale.

4.1 Criteri di valutazione

Come già accennato, tutte le tecnologie di trattamento prese in esame sono state analizzate in termini di prestazione rispetto a determinati criteri comuni, al fine di consentirne una più agevole comparazione e di fornire in tal modo uno strumento di supporto nella scelta della tecnologia più adeguata in funzione dello specifico ambito di applicazione. Per alcuni criteri, quali "*Applicabilità*" e "*Resa di rimozione*" dei contaminati, come descritto più avanti, i livelli prestazionali sono stati indicati con i simboli "+" e "-" e con le lettere "N", "B", "M", "A" ed "O" per consentirne una lettura più immediata.

La prestazione rispetto a ciascun criterio di analisi è stata ricavata dall'esame comparato delle informazioni ottenute da più fonti indicando, a seconda dei casi:

- quella più diffusamente riportata in letteratura;
- quella riportata nelle fonti documentali più autorevoli;
- quella relativa ad ampia casistica o a casi di validità generale;
- quella basata su indicazioni di riconosciuti esperti di settore;
- quella ragionevolmente più attendibile, in base all'esame delle informazioni ottenute.

Per alcune tecnologie – in particolare quelle emergenti – la prestazione rispetto a determinati criteri è stata deliberatamente omessa quando non rispondente a canoni di oggettività e attendibilità, ovvero quando le informazioni sono risultate insufficienti, frammentarie, parziali o relative a casistica troppo limitata per attribuirne validità generale e tali da risultare pertanto arbitrarie e/o potenzialmente fuorvianti.

Per una più agevole visione d'insieme, è stata inserita in appendice una tabella riassuntiva – *Tavola di Applicabilità* – dalla quale, a partire dallo specifico processo galvanico, quindi dai contaminanti presenti nel refluo, è possibile risalire alle tecnologie di depurazione applicabili.

Gli indicatori di prestazione di ciascuna tecnologia rispetto ai criteri prescelti vengono anch'essi riproposti in appendice in forma condensata nella tavola *Matrice di Screening*, che può essere utilizzata per l'analisi prestazionale comparativa di tutte le tecnologie descritte nel testo.

Di seguito vengono illustrati i criteri di riferimento adottati.

Applicabilità

Esprime la possibilità di applicare la tecnologia in esame per la rimozione dei contaminanti contenuti nelle acque provenienti da uno specifico processo galvanico. Nell'attribuzione del livello di prestazione si è necessariamente fatto riferimento a casi di validità generale, in considerazione del fatto che la composizione dell'effluente può variare sensibilmente in ragione delle specifiche lavorazioni impiegate in ciascuna unità produttiva.

PRESTAZIONE

- + = applicabilità elevata (resa di rimozione generalmente superiore al 30%)
- = applicabilità medio-bassa (resa di rimozione generalmente inferiore al 30%)

Resa di rimozione

Esprime la concentrazione minima del/i contaminante/i che può essere ottenuta nell'effluente in conseguenza dell'applicazione della tecnologia di trattamento considerata. Il livello di prestazione è analizzato in termini di resa di rimozione.

PRESTAZIONE

- N = rimozione molto bassa (0-10%)
- B = rimozione bassa (10-30%)
- M = rimozione media (30-70%)
- A = rimozione alta (70-90%)
- O = rimozione molto alta (90-100%)

Stadio di sviluppo

Esprime il livello di sviluppo raggiunto dalla tecnologia, in termini di scala di espansione e impiego. La classificazione adottata comprende due livelli, così definiti:

- tecnologia matura, ovvero una tecnologia consolidata, caratterizzata da un elevato grado di applicazione e per la quale sono generalmente noti i livelli di prestazione, i vantaggi applicativi e le limitazioni d'uso;
- tecnologia emergente, ovvero una tecnologia che a parità di prestazioni promette costi inferiori rispetto alle tecnologie mature o, a parità di costo, migliori prestazioni. Le applicazioni su scala industriale sono tuttavia generalmente in numero limitato e lo sviluppo, in alcuni casi, non è ancora completo. Le prestazioni si riferiscono spesso a risultati forniti da impianti pilota o da test di laboratorio.

Residui prodotti

Viene fatto riferimento alla quantità e al tipo di residui prodotti nel processo di trattamento. In questo senso, sono generalmente penalizzate in termini di utilizzo le tecnologie di depurazione che generano elevate quantità di residui o residui di difficile trattamento e/o smaltimento.

Affidabilità e manutenzione

Riguardano il grado di complessità della tecnologia, l'affidabilità generale del sistema e il livello di manutenzione richiesto. Tecnologie a basso grado di complessità impiantistica o di elevata affidabilità e che necessitano di poche operazioni di manutenzione sono in genere preferite.

Nel testo, gli indici di affidabilità e manutenzione sono riportati quando costituiscono aspetti particolarmente rilevanti per la gestione complessiva del sistema di trattamento.

Applicabilità stand-alone

Riguarda la necessità di una tecnologia di essere impiegata assieme o integrata a ulteriori unità di trattamento dell'effluente per soddisfare i limiti di emissione o per assicurare il corretto funzionamento della stessa. Tecnologie che non richiedono unità aggiuntive di trattamento e/o che per il loro impiego non implicano modifiche dell'assetto impiantistico dell'unità produttiva sono generalmente preferite.

Costi

Ove le informazioni disponibili lo hanno consentito, sono stati presi in esame costi di investimento e costi di esercizio. Nei primi sono incluse le spese di progettazione, costruzione e installazione dell'impianto di trattamento. I costi di esercizio comprendono le ore-uomo per la conduzione dell'impianto, la manutenzione, l'energia e i consumables.

5. Metodi chimico-fisici

In questo capitolo vengono illustrate le tecnologie di trattamento basate sullo sfruttamento delle proprietà chimiche e/o fisiche dei contaminanti o del mezzo.

Nei processi di natura prettamente fisica, le specie contaminanti non subiscono alcuna modifica della composizione e/o della struttura e vengono semplicemente concentrate nello stesso mezzo o trasferite in un mezzo diverso da quello originario al fine di consentirne una più facile separazione. I trattamenti prettamente chimici si basano invece sulla trasformazione chimica dei contaminanti al fine di renderli più stabili, meno tossici o più facilmente separabili dal mezzo. Trattamenti chimici possono essere usati, ad esempio, per convertire un metallo in soluzione in una forma solida insolubile, separabile per precipitazione, filtrazione ecc., oppure per la degradazione di composti tossici, come nei processi ossidativi dei cianuri.

Come già indicato in precedenza, gran parte dei sistemi di trattamento sfruttano in realtà una combinazione di processi fisici e chimici; per questa ragione le tecnologie basate su tali processi sono state raggruppate in un'unica categoria come "metodi chimico-fisici".

5.1 Metodi basati su membrane

Molte tecnologie di trattamento sono basate su processi di separazione in cui viene sfruttata la differente velocità di trasporto delle diverse sostanze attraverso una membrana, che ripartisce la corrente in ingresso in due frazioni, una diluita e una ad elevata concentrazione di contaminanti. La driving force del processo è rappresentata da un gradiente di pressione, di concentrazione, di temperatura o da un campo elettrico, che deve essere mantenuto costante ai due lati della membrana – ad es. rimuovendo continuamente i componenti che migrano dal lato a minor potenziale – al fine di evitare il raggiungimento dell'equilibrio e l'arresto del processo di separazione.

Il trattamento può essere applicato per il recupero dell'acqua purificata e/o per il recupero dei componenti concentrati in un volume ridotto al fine di un loro riutilizzo nel processo galvanico. Le membrane possono essere classificate, a seconda del tipo di meccanismo di separazione, in:

- **membrane porose**, che attuano la separazione in base alle dimensioni delle particelle o delle specie chimiche;
- **membrane non porose**, il cui processo di separazione si basa sull'affinità chimica tra i componenti in soluzione e il materiale di cui è costituita la membrana.

Nelle **membrane porose** il diametro dei pori varia dall'ordine dei micron nella microfiltrazione alla scala del nanometro nel processo di ultrafiltrazione. La driving force in questo caso è fornita da un gradiente di pressione. Le molecole di solvente, solitamente acqua, caratterizzate da un diametro minore, attraversano i pori della membrana, mentre quelle di maggiori dimensioni vengono trattenute. A seconda delle dimensioni della particella, il meccanismo di separazione è una filtrazione o una setacciatura.

Per le **membrane non porose**, il trasporto di massa può essere invece descritto dal modello di diffusione del soluto rappresentato in Figura 5.1.

In base a questo modello, il trasporto totale di massa attraverso la membrana avviene in tre fasi successive:

- adsorbimento della specie sulla superficie della membrana lato a monte;
- trasporto della specie attraverso la membrana;
- desorbimento della specie dalla superficie della membrana lato a valle.

La solubilità preferenziale di un componente nel materiale costituente la membrana può essere dovuto a vari tipi di interazioni: ionico-ionico, ionico-dipolo, dipolo-dipolo.

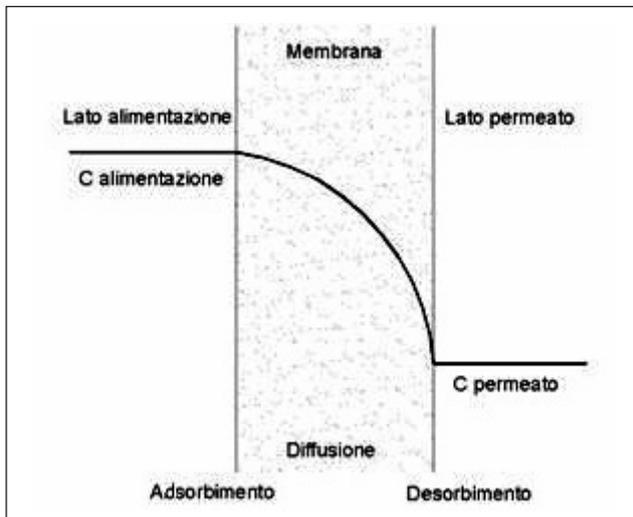
Una membrana che presenta ioni fissi all'interno della matrice polimerica strutturale (membrana a scambio ionico) adsorbe preferenzialmente ioni di carica opposta e respinge quelli di carica analoga. Membrane con ioni o dipoli fissi presenti nella matrice adsorbono preferibilmente molecole polari, come l'acqua, e non agiscono su quelle apolari.

Le membrane non porose possono essere classificate sulla base dei gruppi funzionali presenti, come:

- membrane polari o idrofile;
- membrane apolari o idrofobe.

Figura 5.1

Modello di diffusione del soluto nelle membrane non porose. Adattamento da Sagle A., Freeman B., "Fundamentals of membranes for water treatment", Univ. of Texas at Austin.



Nel seguito vengono illustrate le tecnologie di trattamento basate sull'utilizzo di membrane.

5.1.1 Elettrodialisi

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione metalli	▲
Rimozione anioni	◆
Rimozione composti organici	✦

L'elettrodialisi è una tecnica di separazione su membrana in cui la driving force è costituita da un campo elettrico applicato. Il processo viene condotto in celle in cui membrane permeabili solo agli anioni vengono alternate a membrane permeabili solo ai cationi. Per effetto dell'applicazione di un campo elettrico continuo, i cationi presenti nell'influente migrano in direzione del polo negativo (catodo) della cella, mentre gli anioni vengono trasportati nel verso opposto. Un catione, nel corso della migrazione verso il catodo, è in grado di attraversare la membrana permeabile ai cationi ma viene trattenuto dalla membrana permeabile ai soli anioni, rimanendo così confinato nel comparto tra le due membrane. Il medesimo effetto si ha con gli anioni, che, compiendo un percorso inverso in direzione del polo positivo (anodo) ed essendo in grado di attraversare solo la membrana ad essi permeabile, rimangono confinati nel medesimo comparto. Il risultato finale del processo è la generazione di flussi a bassa concentrazione di ioni alternati a flussi ad alta concentrazione, che possono essere separati.

A differenza di quanto avviene nell'osmosi inversa, le membrane utilizzate nell'elettrodialisi sono impermeabili all'acqua; in tal modo la corrente diluita, costituita da acqua depurata, diviene riutilizzabile, ad esempio, nei processi di risciacquo; la corrente concentrata può risultare tale da permetterne il ricircolo al bagno di processo.

Le membrane sono costituite da materiale plastico rinforzato con tessuto in fibra sintetica insolubile in soluzioni acquose e caratterizzate da bassa resistenza elettrica; risultano in genere resistenti alle incrostazioni e possono operare in un intervallo di pH compreso tra 1 e 10 e con temperature di esercizio fino a ca. 45°-50°C.

La superficie di membrana impiegata varia in genere da 0.3 a 0.6 m² per m³/giorno di soluzione trattata e per Kg/m³ di sali eliminati, mentre il consumo di energia del processo varia tra 2-5 kWh/m³ per Kg/m³ di sali eliminati.

La conduzione del processo prevede principalmente il controllo del flusso, della pressione di esercizio, della temperatura, del pH, della conduttività, del voltaggio della cella e dell'intensità di corrente. I parametri chiave che determinano la resa del processo sono la densità di corrente, il voltaggio, l'efficienza di corrente e le concentrazioni delle soluzioni diluita e concentrata.

– **Elettrodialisi diretta**

Nell'elettrodialisi diretta, come già visto, la soluzione da trattare viene immessa in una cella provvista di membrane cationiche e anioniche alternate e sottoposta ad un campo elettrico a polarità fissa per indurre la migrazione dei cationi in direzione del polo negativo e degli anioni in direzione del polo positivo. Nel loro moto di migrazione, i cationi attraversano la membrana cationica, passano al comparto successivo lasciandosi alle spalle una soluzione parzialmente deionizzata e vengono alla fine trattenuti dalla membrana anionica; nel comparto tra le due membrane si produce in tal modo un incremento della concentrazione cationica. Gli anioni sono soggetti ad un analogo processo in verso opposto alla corrente cationica. Il risultato finale del processo è l'alternanza di comparti contenenti soluzioni concentrate e diluite che possono essere separate.

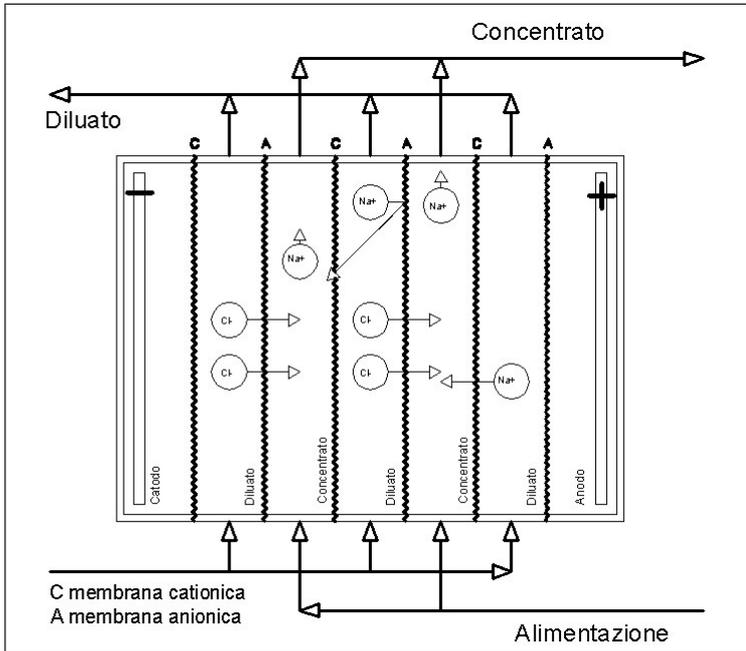
– **Elettrodialisi inversa**

Nell'elettrodialisi inversa, la polarità degli elettrodi viene invertita ciclicamente – in genere ogni 15-20 minuti, al fine di limitare i fenomeni di fouling delle membrane e minimizzare così la necessità di pre-trattamenti dell'alimentazione. La variazione di polarità determina un'inversione del moto degli ioni e il verso del flusso diluito e concentrato si scambia automaticamente in seguito all'inversione. L'inversione si attua mediante l'uso di valvole automatiche che scambiano le due correnti in modo che la corrente di alimentazione fluisca nei nuovi comparti di diluizione e il concentrato si raccolga nei nuovi comparti di concentrazione.

Uno schema tipico di unità di elettrodialisi è fornito in Figura 5.2.

Figura 5.2

Schema di un'unità di elettrodialisi. Adattamento da: Cushnie G.C., "Electrodialysis in pollution prevention and control technology for plating operations", CAI Engineering, 1994.



Applicabilità

L'elettrodialisi viene principalmente impiegata, in alternativa ad altre tecniche quali lo scambio ionico e l'evaporazione, per il recupero dei metalli – nichel in particolare – dagli effluenti diluiti provenienti dalle operazioni di lavaggio. Generalmente, rappresenta un'unità intermedia di depurazione la cui funzione principale è quella di separare una corrente concentrata, contenente i componenti da riciclare al bagno galvanico, da una corrente diluita a concentrazioni molto basse di contaminanti, che può essere inviata ad ulteriori unità di trattamento. L'applicabilità della tecnologia è sintetizzata in Tabella 5.1 e in Tabella 5.2.

Tabella 5.1

Tabella di applicabilità del trattamento di elettrodialisi; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO			BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)			
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO				LEGHE DI ZINCO						
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲			▲	◆	+	▲		
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+		

Resa di rimozione

Tabella 5.2

Rese di rimozione del trattamento di elettrodialisi; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE															
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻		
A-O	O	O	O	O	A-O	O	O	A-O	O	O	A	O	O	A	M-O

Stadio di sviluppo

L'elettrodialisi è una tecnologia matura. Le prime applicazioni per il recupero dei metalli dalle soluzioni di lavaggio dell'industria galvanica risalgono al 1972, con sistemi unidirezionali di trasferimento di ioni. Lo scarso successo dei primi tentativi fu determinato dall'eccessiva tendenza all'intasamento delle membrane da parte di frammenti metallici, composti organici, funghi ecc. Fu intro-

dotto allora il sistema EDR di elettrodialisi inversa, con l'inversione periodica della direzione del flusso, riducendo così il problema del fouling.

Già nel 1984, negli USA, erano operative più di 100 unità di elettrodialisi per il recupero, principalmente, del nichel. Molte applicazioni sono state anche dedicate al recupero di Au, Cd, Ag, dai bagni al cianuro. Altre applicazioni riguardano il recupero del Cr³⁺.

Residui prodotti

Quando applicata come tecnica di recupero, l'elettrodialisi produce una corrente concentrata che viene ricircolata all'impianto galvanico e una corrente diluita impiegata come bagno di lavaggio o inviata all'impianto terminale di trattamento acque.

Tipici valori di recupero sono del 95%; tra i residui generati vanno incluse le cartucce esauste dalle unità di prefiltrazione, moduli deteriorati, elettrodi e guarnizioni.

Affidabilità e manutenzione

Il processo è affidabile e assicura elevate efficienze di rimozione.

Le ragioni indicate per la non praticabilità di alcune applicazioni sono i problemi legati ai costi elevati e ai ridotti tempi di vita delle membrane. Un fattore determinante per la scelta di questa tecnologia è infatti il tempo di vita della membrana; a titolo indicativo vengono riportati i dati forniti da due produttori statunitensi:

- 1) Kinetic Recovery Corporation: durata delle membrane di 3-7 anni per ogni tipo di applicazione.
- 2) Graver Company (vedi Tabella 5.3):

Tabella 5.3

Tempo di vita della membrana in ambiente acido e in ambiente alcalino, della Graver Company. Adattamento da: <http://www.nmfrc.org/bluebook/sec367.htm>.

	ambiente acido	ambiente alcalino
membrane	0.5-1.0 anni	0.3-1.0 anni
guarnizioni	1.0-2.0 anni	0.5-1.0 anni
elettrodi	2.0-4.0 anni	0.5-1.0 anni

Il fouling e l'intasamento delle membrane costituiscono le voci più gravose dal punto di vista manutentivo, per cui risulta spesso necessario l'impiego di un adeguato sistema di pre-trattamento dell'alimentazione, quale ad esempio un'unità

di ultra o microfiltrazione o con resine a scambio ionico. Le membrane permeabili agli anioni, in particolare, tendono a disattivarsi a causa della presenza di sostanze organiche e degli elettroliti nella corrente da trattare. La pulizia delle membrane può essere effettuata con acidi o basi diluite o con soluzioni di enzimi e, nei casi in cui il lavaggio chimico non sia sufficiente, anche l'inversione del voltaggio può avere un effetto pulente. È necessario, in ogni caso, determinare correttamente il pH delle soluzioni di lavaggio, perché alcune membrane non tollerano soluzioni caustiche, come anche agenti ossidanti e solventi organici.

Applicabilità stand-alone

Il problema del fouling delle membrane può richiedere l'installazione di un sistema di pre-trattamento a monte dell'unità di elettrodialisi.

Costi

Il costo d'investimento, in genere elevato, dipende in larga misura dalla dimensione dell'unità di trattamento, e può essere espresso in termini di area di membrana (rif. Figura 5.3 e Figura 5.4). I costi di esercizio, che includono le ore-uomo, l'energia elettrica, i costi di manutenzione e di sostituzione delle membrane, rappresentano circa il 15-30 % dell'investimento iniziale.

Figura 5.3

Superficie di membrana richiesta in funzione della portata di drag-out per i diversi impieghi.

Tratto da <http://www.nmfr.org/bluebook/sec365.htm>.

Gallons per hour (galloni/ora): 1 gph = 3.79 l/h; 1 ft² = 0.092 m².

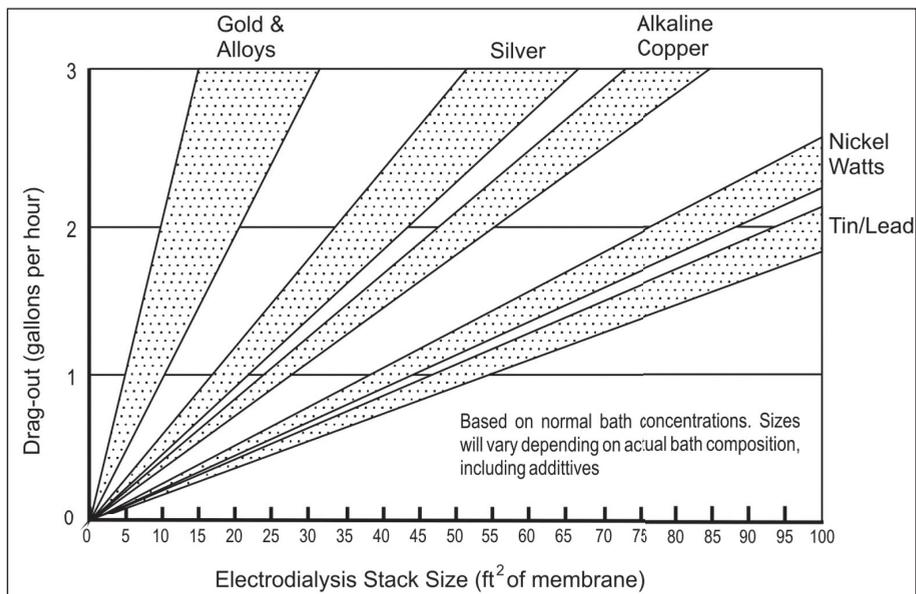
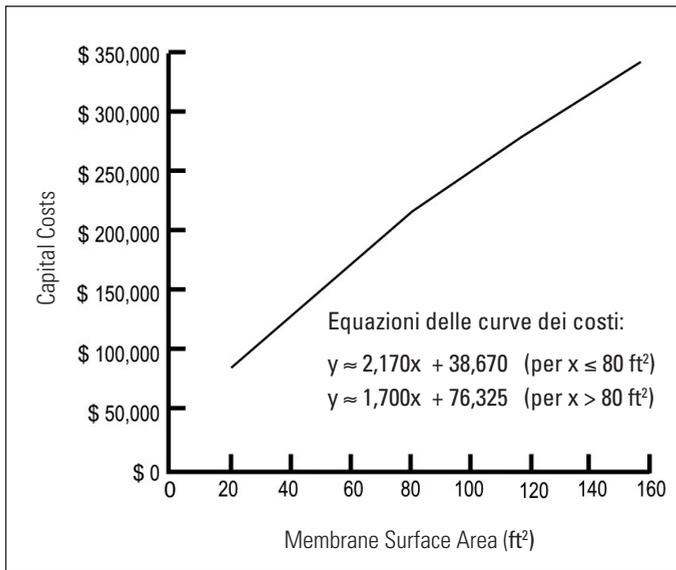


Figura 5.4

Curva dei costi di investimento in funzione della superficie di membrana.

Tratto da <http://www.nmfr.org/bluebook/sec365.htm>



Vantaggi

- Il processo permette di ottenere elevate efficienze di rimozione e di recupero dei metalli;
- nei processi di nichelatura la tecnica può essere vantaggiosamente applicata per ritardare selettivamente il recupero di alcune sostanze organiche che tendono ad accumularsi nei bagni;
- rispetto ad altri processi di recupero permette la diminuzione della frequenza di purificazione del bagno galvanico.

Limiti di applicazione

- La resa del processo è strettamente dipendente dai parametri operativi, quali il voltaggio applicato, la densità di corrente, l'efficienza di corrente, le concentrazioni delle due soluzioni ottenute;
- l'applicazione industriale è essenzialmente condizionata dai problemi di intasamento delle membrane ed è spesso necessario uno stadio di pretrattamento dell'alimentazione;
- le membrane, generalmente, non possono venire a contatto con soluzioni alcaline, con solventi organici e agenti ossidanti;
- la soluzione da trattare deve possedere un valore minimo di conduttività;
- i costi di investimento sono elevati.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Choi E.-Y., Choi J.-H., Moon S.-H., *An electro dialysis model or determination of the optimal current density*, Desalination 153 (2002) 399-404 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Cushnie G.C., *Electrodialysis in pollution prevention and control technology for plating operations*, CAI Engineering, 1994.

<http://www.p2pays.org>

Dzyazko Y.S., Belyakov V.,N., *Purification of a diluted nickel solution containing nickel by a process combining ion exchange and electro dialysis*, Desalination 162 (2004), 179-189 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Guvenc A., Karabacakoglu B., *Use of electro dialysis to remove silver ions from model solutions and wastewater*, Desalination 172 (2005), 7-17 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Klishenko R., Kornilovich B., Chebotaryova R., Linkov V., *Purification of galvanic sewage from metals by electro dialysis*, Desalination 126 (1999), 159-162 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Lambert J., Rakib M., Durand G., Avila-Rodriguez M., *Treatment of solutions containing trivalent chromium by electro dialysis*, Desalination 191 (2006), 100-110 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Marder L., Bernardes A. M., Zoppas Ferreira J., *Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system*, Separation and Purification Technology 37 (2004), 247-255 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Pierard J., Paquay E., Degrez M., *Recycling by electro dialysis: from lab to industrial applications* Desalination 149 (2002) 393-398 Elsevier

<http://www.sciencedirect.com>

Pilat B. V., *Industrial application of electro dialysis reversal systems*, Desalination 158 (2003), 87-89 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Sadrzadeh M., Razmi A., Mohammadi T., *Separation of monovalent, divalent and trivalent ions from wastewater at various operating conditions using electro dialysis*, Desalination 205 (2007) 53-61 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Santarosa V.E., Peretti F., Caldart V., Zoppas J., Zeni M., *Study of ion-selective membranes from electro dialysis removal of industrial effluent metals II: Zn and Ni*, Desalination 149 (2002), 389-391 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

PATENTS

GB 1556598 "Removal of cyanide from waste water by electro dialysis".

US 2002/0189950 "Electro dialysis of multivalent metal salts".

US 2007/010783 "Electro dialyzed compositions and method of treating aqueous solutions using electro dialysis".

US 3909381/1975 "Purification of chromium plating solutions by electro dialysis".

GB 2003 / 2385061 "Process water treatment using electro dialysis".

SITI WEB

<http://www.nmfr.org/bluebook/tocmain.htm>

<http://www.graver.com>

5.1.2 Osmosi inversa

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione metalli	▲
Rimozione anioni	◆
Rimozione composti organici	✦

L'osmosi inversa è un processo di separazione che può avere molteplici applicazioni nell'industria galvanica, quali ad esempio la purificazione dell'acqua prima dell'utilizzo nel circuito di risciacquo, il recupero dei reagenti presenti negli effluenti diluiti di risciacquo, il trattamento end-of-pipe delle acque reflue, dove consente il recupero e il riutilizzo dell'acqua nel ciclo produttivo. Nell'impiego per il recupero dei metalli, quali cromo, rame, zinco e, nelle applicazioni più comuni, nichel, non è tuttavia molto diffusa; ciò può essere in parte attribuito alla disponibilità di sistemi alternativi, specialmente nelle lavorazioni di nichelatura (come il recupero evaporativo a pressione atmosferica), caratterizzati da costi di investimento sensibilmente inferiori.

Il processo consiste nella separazione dell'effluente in una corrente di acqua depurata e in una seconda corrente concentrata contenente i contaminanti o i reagenti di interesse nel caso venga adottata come tecnologia di recupero. La driving force del processo è un gradiente di pressione: la soluzione da trattare viene inviata ad alta pressione tangenzialmente alla superficie della membrana mentre l'altro lato della membrana viene mantenuto a bassa pressione. La differenza di pressione ai due lati della membrana – che deve essere superiore alla pressione osmotica della soluzione per permettere all'acqua purificata di attraversare la membrana – fa sì che il concentrato si accumuli progressivamente lungo il lato di alimentazione.

La pressione richiesta è determinata dalla composizione e dalle caratteristiche della soluzione da trattare e dalla dimensione dei pori della membrana. La percentuale di allontanamento (x) definisce la qualità del flusso purificato:

$$x = \frac{[\text{alimentazione}] - [\text{permeato}]}{[\text{alimentazione}]}$$

Elevate percentuali di allontanamento comportano una più elevata purezza del permeato e una maggiore quantità di sostanze trattenute nel concentrato.

Negli utilizzi up-stream il permeato viene in genere riutilizzato per i lavaggi e i concentrati sono restituiti ai bagni galvanici.

L'efficienza di allontanamento è funzione del numero di cariche che presentano gli ioni in soluzione: è prossima infatti al 99% per ioni con più cariche e varia tra il 90% e il 96% per gli ioni monovalenti. L'efficienza, oltre che dalla carica ionica, dipende in modo inversamente proporzionale dal gradiente di concentrazione.

A differenza delle tecniche di micro- e ultra-filtrazione, che operano a pressioni sensibilmente inferiori, l'osmosi inversa può concentrare i sali disciolti e tollerare concentrazioni significative di solidi sospesi. Il processo viene condotto in continuo in un alloggiamento a tenuta, generalmente di acciaio pesante, in cui è disposta la membrana; il flusso di alimentazione è immesso a pressioni di ca. 400-600 psi (27.5-41.5 bar) nel sistema, dove si ha la separazione in due correnti a diversa concentrazione.

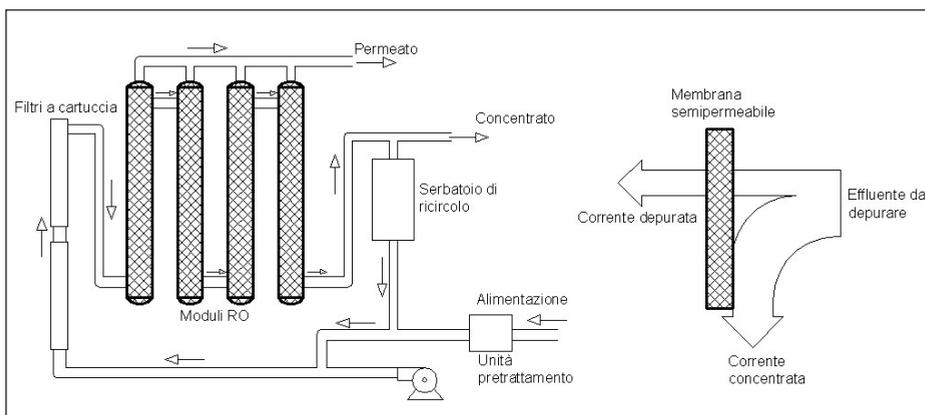
Il rendimento complessivo di un processo ad osmosi inversa è funzione di tre parametri:

- il **recupero**, che rappresenta la frazione dell'alimentazione convertita a permeato;
- il **flusso**, che è la velocità alla quale il permeato attraversa la membrana per unità di area;
- l'**allontanamento**, che rappresenta la capacità della membrana di ostacolare il passaggio dei sali disciolti nel permeato.

Un'unità ad osmosi inversa è schematizzata in Figura 5.5.

Figura 5.5

Schema di un'unità ad osmosi inversa. Adattamento da: EPA/625/R-96/009 Capsule Report "Reverse osmosis Process" 1996.



Nell'osmosi inversa vengono impiegati diversi tipi di membrane: tubolari, a spirale intrecciata e a fibra cava. Le ultime due sono quelle generalmente più utilizzate.

Gran parte dei sistemi ad osmosi inversa sono costituiti da un unico stadio operante a pressioni minori di 700 psi (48 bar). Con un singolo stadio, tuttavia, il limite pratico di concentrazione raggiunto nel concentrato è 15-20 g/l, che risulta al di sotto della concentrazione minima richiesta in molte lavorazioni per consentirne il recupero nei bagni galvanici. Questa condizione limita talvolta le possibilità di riutilizzo diretto del concentrato prodotto con il trattamento e quindi l'impiego dell'osmosi inversa come tecnica di recupero. In questi casi possono infatti intervenire problemi di "volume di soluzione" per la restituzione del concentrato al bagno, dovuti all'eccessiva quantità di soluzione di ricircolo e all'insufficienza di spazio nelle vasche di processo. L'inconveniente si presenta soprattutto nei bagni a bassa temperatura, per i quali il grado di evaporazione è limitato. Per concentrare ulteriormente la soluzione viene talvolta utilizzata un'unità di evaporazione; tuttavia, i costi di investimento aggiuntivi per l'evaporatore e i costi di esercizio dell'intero sistema rendono questo approccio meno attraente di altre tecniche.

Gli impianti ad osmosi inversa più recenti includono sistemi pluristadio e più alte pressioni di esercizio (800-1'000 psi, equivalenti a 55-69 bar), dove il concentrato del primo stadio passa ad un secondo stadio in cui subisce un'ulteriore concentrazione. Questo permette il riutilizzo diretto nel bagno galvanico delle soluzioni che non possono essere direttamente recuperate con il singolo stadio.

Il parametro di processo soggetto al maggior grado di controllo, oltre alla pressione, è il pH della soluzione influente e le unità di trattamento sono in genere dotate di sistemi automatici di regolazione.

Applicabilità

Tabella 5.4

Tabella di applicabilità del trattamento di osmosi inversa; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO		BAGNI ACIDI AL SOLFATO		BAGNI AL CROMO (VI)		BAGNI AL CROMO (III)		
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME		BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO		BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO			BAGNI ALLO ZINCO ACIDO			LEGHE DI ZINCO		
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲			▲	◆	+	▲		
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+		

Resa di rimozione

Tabella 5.5

Rese di rimozione del trattamento di osmosi inversa; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE															
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻		
A-0	0	0	0	0	A-0	0	0	A-0	0	0	A	0	0	A	M-0

Stadio di sviluppo

L'osmosi inversa è una tecnologia matura, essendo stata la prima tecnica di separazione a membrana ampiamente commercializzata. La prima applicazione nell'industria galvanica risale al 1974 per il recupero chimico del CuCN.

Residui prodotti

L'impianto a osmosi inversa produce un concentrato ricco di solidi sospesi e sali disciolti; quando non riutilizzabile nelle lavorazioni deve essere smaltito.

Costi

I costi di investimento interessano le unità di filtrazione, le unità di pompaggio, i moduli delle membrane e il piping. Le moderne unità ad osmosi inversa posseggono una struttura compatta e, grazie anche ad una minore richiesta di spazio in impianto, gli investimenti necessari per il loro impiego risultano sensibilmente inferiori.

L'investimento iniziale per un sistema ad osmosi inversa, che dipende in modo considerevole dal tipo di pre-trattamento scelto, viene generalmente espresso in termini di area superficiale della membrana, dove l'area richiesta per il recupero di un componente chimico dipende dal flusso e dalla percentuale di allontanamento.

Grazie all'elevato livello di automazione ormai raggiunto, l'impiego di ore-uomo per la conduzione dell'impianto risulta modesto e tra le voci di costo di maggiore incidenza vi è l'energia richiesta per il funzionamento delle pompe ad alta pressione. I costi per l'energia aumentano considerevolmente quando vengono abbinate altre unità, quali ad esempio un impianto di disinfezione mediante UV e di regolazione della temperatura.

Figura 5.6

Costi di investimento per un impianto ad osmosi inversa a singolo stadio. Tratto da: <http://www.nmfr.org/bluebook/sec371.htm>.

gpm (gallons per minute): 1 gpm=3.79 l/min;

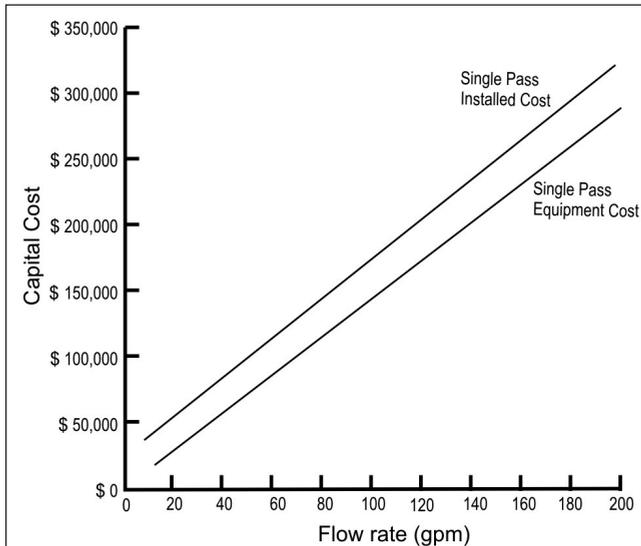
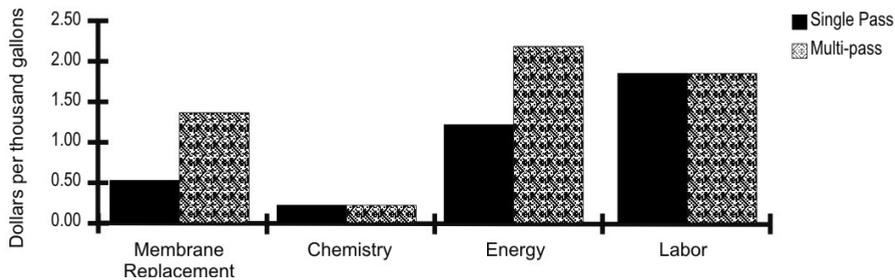


Figura 5.7
Distribuzione dei costi di esercizio di un impianto di osmosi inversa.



La voce di spesa più significativa per la manutenzione è data dalla pulizia e dalla sostituzione delle membrane, la cui frequenza è determinata dalle caratteristiche dell'influente e dall'efficacia dei sistemi di pre-trattamento.

Affidabilità e manutenzione

Gli impianti sono in genere affidabili e robusti e le operazioni di manutenzione sono prevalentemente di pulizia e di sostituzione delle membrane. Le membrane per l'osmosi inversa sono infatti particolarmente suscettibili di intasamento ed hanno un tempo di vita relativamente breve. I solidi sospesi presenti nell'alimentazione possono essere controllati con l'installazione di pre-filtri. La precipitazione di insolubili sulle membrane viene inibita mediante il controllo dei parametri operativi quali il pH dell'influente.

Applicabilità stand-alone

La tecnologia richiede in genere l'abbinamento di un sistema di pre-trattamento dell'alimentazione ben progettato, che rappresenta un fattore fondamentale per la durata delle membrane. I solidi sospesi devono essere infatti rimossi dalla corrente in ingresso prima che raggiungano la membrana, al fine di evitare possibili fenomeni di intasamento, channeling e distribuzioni non uniformi dell'alimentazione. Per prevenire l'intasamento si utilizzano generalmente soluzioni acide (es. acido solforico) che evitano la formazione di depositi di CaCO_3 e MgCO_3 .

A seconda delle caratteristiche dell'influente sono necessari vari stadi di pre-trattamento:

- **regolazione del pH:** se il pH della corrente di alimentazione assume valori non compatibili con le caratteristiche della membrana o vicino al minimo di solubilità degli ioni presenti, è necessaria una regolazione per evitarne il danneggiamento o l'intasamento;

- **separazione di oli e grassi:** possono essere presenti nell'alimentazione come risultato del drag-in da lavorazioni precedenti e devono essere rimossi usando, ad esempio, un separatore a monte dell'unità;
- **disinfezione:** l'alimentazione può talora richiedere un processo di disinfezione per prevenire l'intasamento della membrana da parte di microrganismi. La disinfezione mediante radiazione UV è in genere preferibile alla clorazione, che richiederebbe un'ulteriore stadio di trattamento per l'eliminazione del cloro in eccesso;
- **regolazione della temperatura:** se la temperatura della corrente di alimentazione è più elevata di quella massima tollerabile dalla membrana è necessario provvedere al raffreddamento mediante scambiatori di calore.

Vantaggi

Le caratteristiche più interessanti del processo di osmosi inversa risiedono principalmente nelle possibilità di impiego come tecnica di recupero sia del concentrato che del permeato e si possono così riassumere:

- è un processo a basso contenuto energetico e condotto a temperatura ambiente;
- genera un permeato di qualità sufficientemente elevata da poter essere impiegato nei bagni di lavaggio;
- per alcune applicazioni il costo di investimento è relativamente basso, se confrontato con altre tecniche di recupero.

Limiti di applicazione

- Le membrane possono essere soggette a frequenti fenomeni di fouling e il loro ciclo di vita è relativamente breve;
- talora il processo non è in grado di concentrare a sufficienza i componenti chimici per un riutilizzo diretto del concentrato nel bagno galvanico;
- come altre tecniche di recupero, l'osmosi inversa restituisce al bagno sia i componenti chimici essenziali che quelli indesiderati, a meno che non vengano usati specifici post-trattamenti.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Alexiadis A., Bao J., Fletcher D.F., Wiley D.E., Clements D.J., *Dynamic response of a high-pressure reverse osmosis membrane simulation to time dependent disturbances*, Desalination 191 (2006), 397-403.

<http://www.sciencedirect.com>

EPA/625/R-96/009 Capsule Report *Reverse osmosis Process*, 1996.

<http://www.p2pays.org>

Gabelich C.J., Ishida K.P., Geringer F.W., Evangelista R., Kalyan M., Suffet I.H. *Control of residual aluminum from conventional treatment to improve reverse osmosis performance*, Desalination 190 (2006), 147-160 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Kim Y.-H., Hwang E.-D., Shin W.S., Choi J.-H., Ha T.W., Choi S.J., *Treatments of stainless steel wastewater containing a high concentration of nitrate using reverse osmosis and nanomembranes*, Desalination 202 (2007), 286-292.

<http://www.sciencedirect.com>

Sorin M., Jedrzejak S., Bouchard C., *On maximum power of reverse osmosis separation processes*, Desalination 190 (2006), 212-220.

<http://www.sciencedirect.com>

PATENTS

US 6334951 "Reverse osmosis water treatment system with tube connecting unit".

WO 01/44123 "Process for removing organic and inorganic contaminants from refinery wastewater streams employing ultrafiltration and reverse osmosis" 2001.

SITI WEB

<http://www.nmfrc.org/bluebook/sec371.htm>

5.1.3 Ultrafiltrazione

Applicabilità	
Rimozione anioni	◆
Rimozione composti organici	✦

L'ultrafiltrazione è un processo di filtrazione a flusso incrociato nel quale l'effluente da trattare viene fatto fluire a pressione relativamente bassa (60-80 psi, equivalenti a 4-5.5 bar) parallelamente alla superficie della membrana. Il processo viene applicato prevalentemente per la separazione dei composti organici solubili ad elevato peso molecolare che, a differenza di quanto accade per l'acqua, per i metalli e per gran parte dei composti ionici inorganici, vengono trattenuti dalla membrana. Le specie solubili di dimensioni maggiori dei pori della membrana e i solidi sospesi vengono trattenuti sulla superficie della membrana e via via rimossi dalla turbolenza del flusso, rimanendo in tal modo nella corrente concentrata. La particolare direzione dei flussi permette una continua pulizia della superficie e tempi di esercizio prolungati senza interruzioni. In una tipica configurazione, la soluzione di processo esaurita viene prima inviata a una sezione di sedimentazione per poi andare ad alimentare l'unità di ultrafiltrazione che ricircola in continuo il concentrato nella vasca di sedimentazione e fornisce una corrente d'acqua pulita riutilizzabile. Se il contenuto di solidi della soluzione di processo è elevato, la corrente passa attraverso una unità di pre-filtrazione prima di essere inviata alla sezione di sedimentazione.

L'applicazione industriale dell'ultrafiltrazione risale ai primi anni '80, grazie all'introduzione delle membrane a fibra cava, chimicamente e meccanicamente molto resistenti. La dimensione dei pori delle membrane è dell'ordine di 10-200 Å e possono essere trattenute sostanze con peso molecolare da 1'000 a 100'000 dalton, presenti sia in soluzione che in sospensione. Il campo di applicazione abbraccia anche quello molto più ristretto della microfiltrazione, che pertanto può essere completamente sostituita dall'ultrafiltrazione su fibra cava per la separazione di precipitati, di sostanze in sospensione e di molecole fino ad un peso molecolare di 1'000 dalton. La tecnologia può essere quindi impiegata sia a monte di unità a scambio ionico o ad osmosi inversa, sia a valle di esse per una depurazione più spinta dell'effluente.

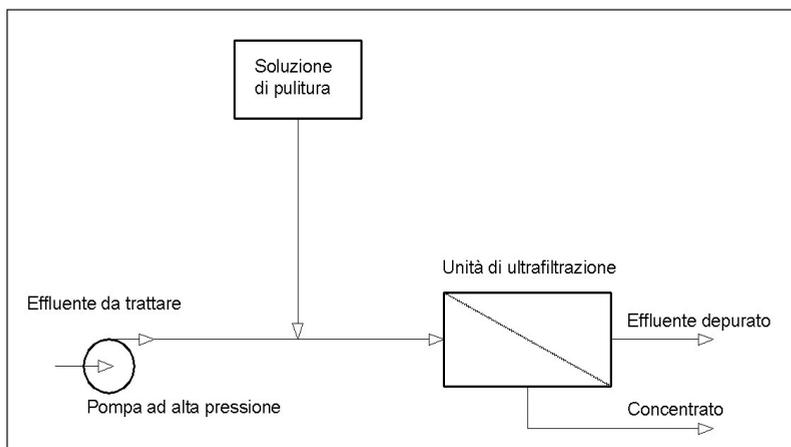
Sono disponibili moduli di ultrafiltrazione realizzati con membrane tubolari che possono essere alimentate direttamente con acqua non prefiltrata, anche quando questa possiede un contenuto elevato di solidi sospesi. Esistono inol-

tre moduli realizzati con diversi strati di membrane piane, oppure con membrane avvolte a spirale. Le membrane a fibre cave sono molto versatili e sono caratterizzate da un ottimo rendimento energetico e da una superficie filtrante molto elevata, che permette la realizzazione di moduli molto compatti in grado di trattare elevate portate di alimentazione.

Il processo di ultrafiltrazione può essere condotto nei modi noti come “single pass”, “batch” e “feed and bleed multistage”. Il “single pass” è il modo più semplice ed indicato per la depurazione di effluenti industriali caratterizzati da basse concentrazioni di contaminanti e consente recuperi del permeato dell’ordine del 90-95%. Uno schema di impianto single-pass è fornito in Figura 5.8.

Figura 5.8

Schema di un’unità di ultrafiltrazione a single-pass. Adattamento da: Buitrago C., Centi G., Lodolo A., Miertus S., “Compendium of waste water treatment and water purification technologies”, ICS-UNIDO, Trieste, 2002.



La quantità di acqua recuperata in forma di permeato è tanto più elevata quanto più bassa è la perdita di carico della membrana. Fenomeni di fouling o di “polarizzazione di concentrazione” – che si instaura quando la concentrazione della soluzione direttamente a contatto con la superficie della membrana è superiore alla concentrazione media dell’influente e che ostacola il passaggio dell’acqua attraverso la membrana – riducono le prestazioni del processo di separazione. Alcuni vantaggi in tal senso sono forniti dall’utilizzo di membrane a fibra cava, che offrono la possibilità di contrastare la formazione dello strato di sporco mediante operazioni di controlavaggio e di ricircolazione di pulizia, forzando il permeato a riattraversare la membrana in verso opposto e promuovendo in tal modo il distacco delle sostanze adese alla superficie della membrana.

Applicabilità

La tecnica viene prevalentemente impiegata per la rimozione di sostanze organiche ad elevato peso molecolare; può trovare impiego anche per la rimozione di contaminanti convertibili in fase solida, quali ad es. specie in sospensione (es. idrati di Fe), sali poco solubili (es. solfati, fosfati, carbonati) ecc.

Tabella 5.6

Tabella di applicabilità del trattamento di ultrafiltrazione; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA			CROMATURA					
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO				BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)		
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO		BAGNI ALLO ZINCO ACIDO					LEGHE DI ZINCO			
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	◆	+	▲				
-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-			

Resa di rimozione

Tabella 5.7

Rese di rimozione del trattamento di ultrafiltrazione; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
N	N	N	N	N	M	N	N	N	N	N	N	N	B	B	N	A-O

Stadio di sviluppo

È una tecnologia matura e commercialmente disponibile.

Residui prodotti

Il processo genera residui o soluzioni concentrate da smaltire.

Costi

I costi di investimento e di esercizio in funzione della capacità di impianto sono raffigurati rispettivamente in Figura 5.9 e Figura 5.10.

Figura 5.9

Curva dei costi di investimento per l'ultrafiltrazione. Tratto da PB Water (2001), "Project Cost Estimate Peer Review Microfiltration Supplemental Technology Demonstration Project", South Florida Water Management District Everglades Construction Project.

gpcd (gallons per capita per day): volume di fluido espresso in galloni trattati dall'unità in un giorno: 1 gpcd = 3.79l/giorno per unità;

mgd (mega gallons per day): 1 mgd = $3.79 \cdot 10^6$ l/giorno.

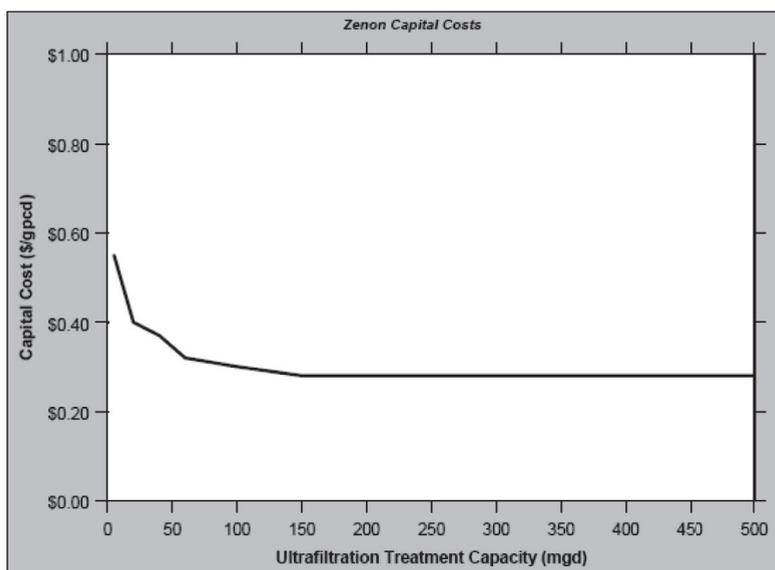
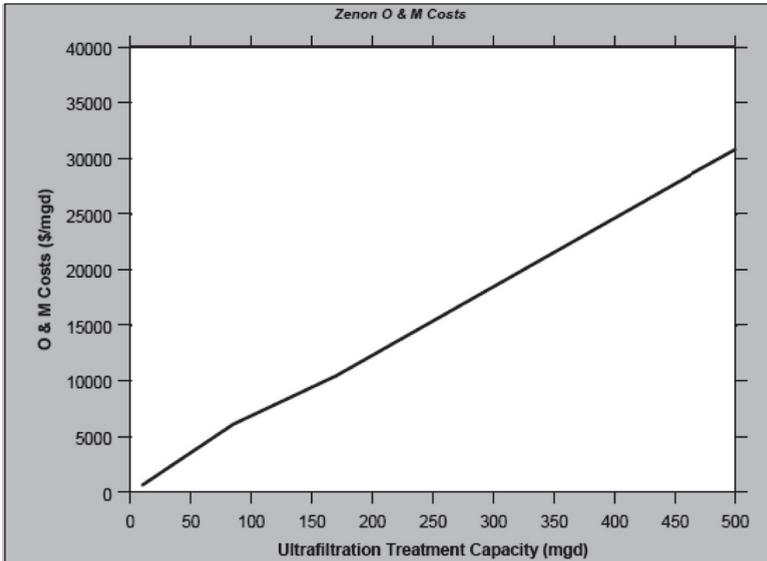


Figura 5.10

Curva dei costi di esercizio per l'ultrafiltrazione. Tratto da PB Water (2001), "Project Cost Estimate Peer Review Microfiltration Supplemental Technology Demonstration Project", South Florida Water Management District Everglades Construction Project.

mgd (mega gallons per day): $1\text{mgd} = 3.79 \cdot 10^6 \text{l/giorno}$.



Affidabilità e manutenzione

La tecnologia, ormai matura, si rivela affidabile grazie soprattutto alla stabilità raggiunta dai materiali con cui vengono realizzate le membrane. Queste ultime sono tuttavia particolarmente suscettibili di intasamento per la presenza di solidi sospesi nell'alimentazione o di materiali che precipitano durante il processo; gli interventi di manutenzione per la pulizia sono perciò abbastanza frequenti.

Applicabilità stand-alone

Per prevenire il danneggiamento o l'intasamento delle membrane viene posto frequentemente un elemento filtrante a monte dell'unità di ultrafiltrazione. Grazie all'elevata stabilità chimica dei materiali costituenti le membrane per ultrafiltrazione non sono necessari alcuni pre-trattamenti, che si rivelano invece indispensabili per l'impiego dell'osmosi inversa, quali ad esempio la regola-

zione del pH e il controllo della concentrazione di cloro dell'influente. Non sono in genere necessari post-trattamenti dell'effluente.

Vantaggi

- Ingombri limitati dell'impianto;
- non è richiesto l'uso di agenti chimici quali, ad es. coagulanti e flocculanti;
- è possibile trattare alcuni contaminanti convertibili in fase solida;
- la configurazione modulare delle unità ne consente un facile dimensionamento in funzione della capacità di trattamento richiesta;
- la conduzione del processo è semplice e il grado di automazione dell'impianto è in genere elevato.

Limiti di applicazione

Analogamente ad altri processi a membrana, il problema fondamentale è costituito dall'intasamento e dal tempo di vita relativamente breve delle membrane.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Buitrago C., Centi G., Lodolo A., Miertus S., *Compendium of waste water treatment and water purification technologies*, ICS-UNIDO, Trieste, 2002.

Georgia Metal Finishing Initiative, Pollution Prevention Assistance Division, Metcam Inc. Technology Evaluation *Alkaline Cleaner Ultrafiltration and Rinse Counterflow system*, Final Project Report, Oct 2003.
<http://www.arbortech.com>

Kuhn E., Lucchini G., *Acqua per l'industria*, PEG Editore, Milano 1990.

PB Water (Parsons Brickerhoff Quade & Douglas, Inc.), *Project cost estimate peer review of microfiltration supplemental technology. Demonstration project*, South Florida Water Management District Everglades Construction Project, May 7, 2001
<https://my.sfwmd.gov>

SITI WEB

<http://www.zenon.com>

5.1.4 Microfiltrazione

Applicabilità	
Rimozione composti organici	+

Delle tecnologie a membrana esaminate la microfiltrazione è quella che fornisce il grado di separazione meno spinto. Data la maggiore dimensione dei pori delle membrane impiegate, viene prevalentemente utilizzata per la separazione di particelle solide e di oli e grassi dalle soluzioni acquose e risulta efficace per la separazione delle emulsioni oleose e dei solidi sospesi dai bagni di lavaggio, incrementandone così la vita media. L'unità di microfiltrazione viene generalmente posta a valle delle sezioni dedicate alla separazione grossolana degli oli e dei grassi per una più spinta pulizia della soluzione. Le configurazioni più comuni sono quelle a dead-end e a flusso incrociato (cross-flow); nella prima, la direzione del flusso è perpendicolare alla superficie filtrante, mentre nelle unità cross-flow il flusso è tangenziale alla superficie.

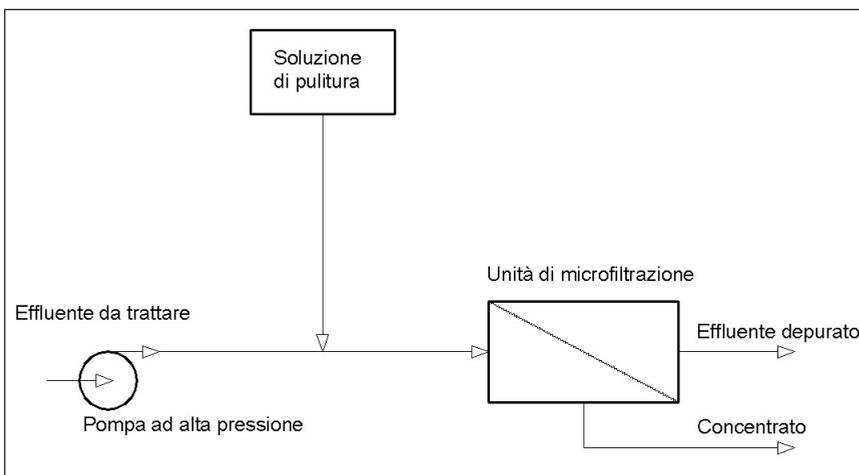
Come sistemi filtranti vengono impiegate membrane con dimensione dei pori inferiore al diametro medio delle impurità da separare o, in alternativa, filtri ad elevato spessore con dimensione dei pori maggiore, ma in grado di trattenere le impurità negli interstizi del materiale filtrante.

La filtrazione cross-flow è quella maggiormente impiegata nell'industria galvanica grazie alla buona capacità autopulente, alla bassa pressione richiesta per il funzionamento e all'elevato flusso di permeato.

Un tipico schema di impianto di microfiltrazione è riportato in Figura 5.11.

Figura 5.11

Schema di un'unità di microfiltrazione. Adattamento da: Buitrago C., Centi G., Lodolo A., Miertus S., "Compendium of waste water treatment and water purification technologies", ICS-UNIDO, Trieste, 2002.



Le membrane possono essere costituite da materiali ceramici o polimerici. Le membrane polimeriche hanno una durata media di esercizio che va dai 2 ai 4 anni, mentre le membrane ceramiche possono durare fino a 10 anni. Nonostante il costo più elevato l'impiego delle membrane ceramiche è in costante aumento grazie alla loro maggiore resistenza termica e chimica rispetto a quelle delle membrane polimeriche.

Applicabilità

La microfiltrazione viene impiegata per la rigenerazione e il recupero di soluzioni alcaline di pulitura, che durante l'utilizzo tendono ad accumulare grassi, oli e particelle metalliche, perdendo così la capacità pulente. La tecnica non è applicabile per il trattamento di soluzioni di pulitura che possono determinare l'occlusione dei pori delle membrane (quali ad es. le soluzioni a base di silicati) o per la rimozione di ioni in soluzione; può essere invece convenientemente utilizzata per la rimozione spinta dei precipitati metallici dagli effluenti a valle di unità di precipitazione/chiariflocculazione.

Tabella 5.8

Tabella di applicabilità del trattamento di microfiltrazione; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO		BAGNI ACIDI AL SOLFATO		BAGNI AL CROMO (VI)			BAGNI AL CROMO (III)	
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME		BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO		BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO		BAGNI ALLO ZINCO ACIDO			LEGHE DI ZINCO			
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲		▲	◆	+	▲			
-	-	+	-	-	-	-	-	-	-		-	-	+	-			

Resa di rimozione

Tabella 5.9

Rese di rimozione del trattamento di microfiltrazione; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE															
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻		
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O

Stadio di sviluppo

Si tratta di una tecnologia matura commercialmente disponibile.

Residui prodotti

Il processo genera residui o soluzioni concentrate da smaltire.

Costi

La tecnologia è caratterizzata da costi di investimento e di esercizio generalmente elevati. Nelle Figure 5.12 e 5.13 sono raffigurati i costi di investimento e di esercizio in funzione della capacità di impianto.

Figura 5.12

Curva dei costi di investimento per la microfiltrazione. Tratto da PB Water (2001), *Project Cost Estimate Peer Review Microfiltration Supplemental Technology Demonstration Project*, South Florida Water Management District Everglades Construction Project.

gpcd (gallons per capita per day): volumi di fluido espresso in galloni trattati dall'unità in un giorno: 1 gpcd = 3.79l/giorno per unità;

mgd (mega gallons per day): 1 mgd = 3.79*10⁶l/giorno;

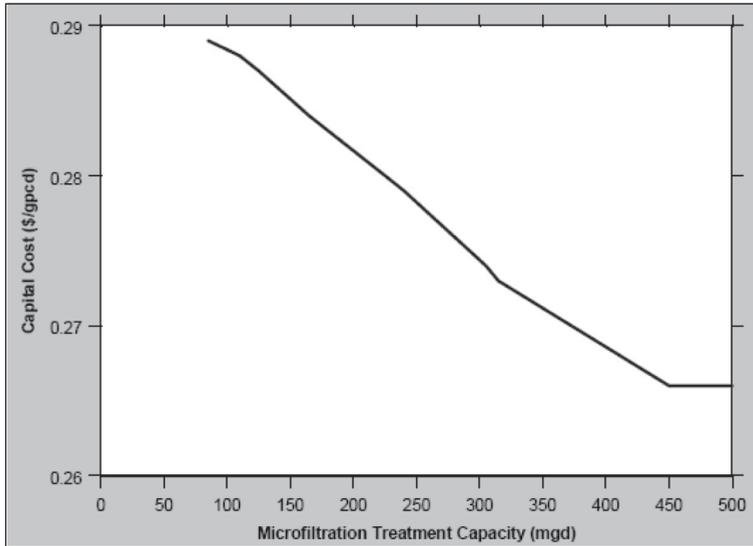
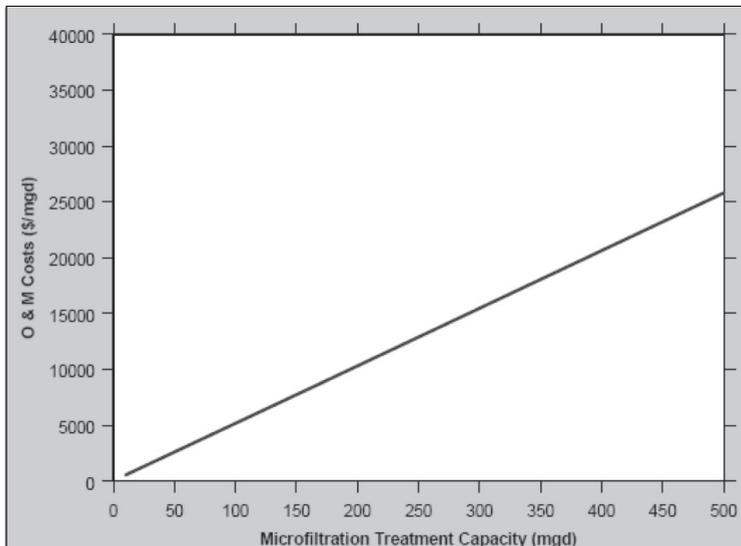


Figura 5.13

Curva dei costi di esercizio per la microfiltrazione. Tratto da PB Water (2001), *Project Cost Estimate Peer Review Microfiltration Supplemental Technology Demonstration Project*, South Florida Water Management District Everglades Construction Project.

mgd (mega gallons per day): 1 mgd = 3.79*10⁶l/giorno.



Affidabilità e manutenzione

Le superfici filtranti sono suscettibili di intasamento da parte dei solidi sospesi presenti nell'alimentazione o di materiali che precipitano durante il processo e richiedono pertanto frequenti interventi di pulizia. Il tempo di vita delle membrane è relativamente breve e sono necessarie periodiche sostituzioni del gruppo filtrante.

Applicabilità stand-alone

È spesso necessario prevedere un sistema di pre-filtrazione per evitare l'intasamento delle membrane.

Vantaggi

- La configurazione modulare delle unità ne consente un facile dimensionamento in funzione della capacità di trattamento richiesta;
- è possibile trattare gran parte dei contaminanti convertibili in fase solida.

Limiti di applicazione

- I costi di investimento e di esercizio sono particolarmente elevati;
- il processo non è continuo per la necessità di frequente pulizia delle membrane.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Buitrago C., Centi G., Lodolo A., Miertus S., *Compendium of waste water treatment and water purification technologies*, ICS-UNIDO, Trieste, 2002.

Kuhn E., Lucchini G., *Acqua per l'industria*, PEG Editore, Milano, 1990.

PB Water (Parsons Brickerhoff Quade & Douglas, Inc.), *Project cost estimate peer review of microfiltration supplemental technology. Demonstration project*, South Florida Water Management District Everglades Construction Project; May 7, 2001. <https://my.sfwmd.gov>

SITI WEB

http://p2library.nfesc.navy.mil/P2_Opportunity_Handbook/9-IV-3.html

5.2 Metodi elettrochimici

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione metalli	▲

I trattamenti elettrochimici si basano su reazioni di ossidoriduzione promosse da una corrente elettrica che fluisce attraverso una cella elettrolitica mediante elettrodi immersi nella soluzione da trattare; possono essere utilizzati per la rimozione dei cianuri e per il recupero dalla soluzione dei metalli elettrodeponibili al fine di un loro riutilizzo nel processo galvanico.

Gli impieghi più comuni riguardano la rigenerazione dei bagni di trattamento e la depurazione della corrente di risciacquo. Il campo di applicazione si estende ai seguenti casi:

- recupero selettivo di un metallo, nel caso di soluzioni contenenti miscele di diversi ioni metallici;
- recupero di un metallo la cui deposizione con metodi classici è difficoltosa o impossibile;
- depurazione dei bagni galvanici.

5.2.1 Recupero dei metalli

Le tecniche di recupero elettrochimico dei metalli si basano su reazioni di ossidoriduzione che hanno luogo sulla superficie degli elettrodi immersi nella soluzione da trattare, sotto l'azione di una differenza di potenziale. Al catodo lo ione metallico si riduce nella sua forma elementare e, a seconda della composizione chimica della soluzione, le reazioni di ossidazione all'anodo portano alla formazione di gas quali idrogeno, ossigeno o azoto. Grazie all'elevato grado di selettività del processo, il metallo depositato sulla superficie catodica possiede un grado di purezza tale da consentirne il reimpiego nelle lavorazioni: una volta raggiunto lo spessore desiderato, il deposito metallico può essere rimosso e riutilizzato nel bagno galvanico o, in alternativa, l'intero elemento catodico rivestito del metallo può fungere direttamente da anodo nel processo di deposizione galvanica.

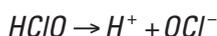
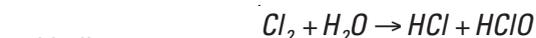
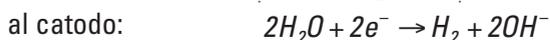
La tecnologia è stata applicata per il recupero di diversi metalli, quali rame, nichel, zinco, argento, cadmio e oro.

Il tipico set-up impiantistico prevede un reattore elettrochimico contenente gli elettrodi, un sistema di estrazione dei gas e un sistema di ricircolo della soluzione.

5.2.2 Rimozione dei cianuri

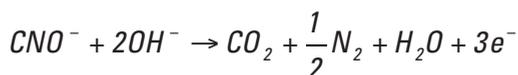
La rimozione dei cianuri dai reflui per via elettrochimica si basa su processi di ossidazione che possono essere condotti mediante due diversi metodi:

- **metodo elettrochimico indiretto**, in cui l'agente ossidante che provvede alla demolizione del cianuro viene prodotto in situ per azione del potenziale applicato. Comunemente la specie ossidante è l'ipoclorito di sodio, formato per elettrolisi di NaCl che viene dosato nel refluo da trattare. La tecnica, adatta al trattamento di reflui contenenti cianuri in concentrazione inferiore a 500 ppm, si basa sulle seguenti reazioni:

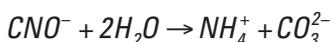
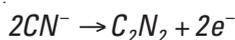


- **metodo elettrochimico diretto**, che consiste nell'ossidazione diretta dello ione cianuro a cianato, il quale subisce un'ulteriore decomposizione a CO_2 e N_2 , ammonio e carbonato o ossalato a seconda del valore del pH della soluzione. Il trattamento è indicato per reflui contenenti cianuri in concentrazioni superiori a 1'000 ppm.

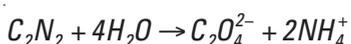
In condizioni fortemente alcaline ($\text{pH} \geq 12$):



In ambiente neutro o leggermente alcalino ($\text{pH} = 7.0-11.7$)



In ambiente leggermente acido ($\text{pH} = 5.2-6.8$)

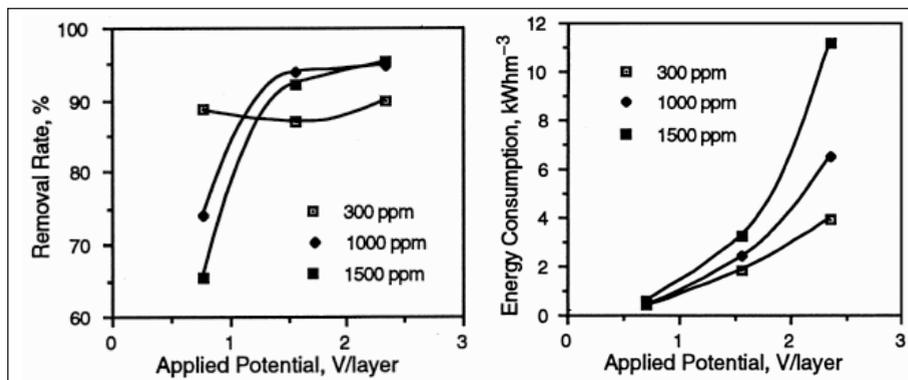


Effetto del potenziale applicato

Il grado di rimozione dei cianuri è direttamente proporzionale alla differenza di potenziale applicata (v. Figura 5.14 a sx). Il consumo di energia nel processo aumenta all'aumentare del potenziale applicato, che comunque rimane limitato quando la concentrazione iniziale di cianuri è bassa (v. Figura 5.14 a dx); per contro, la percentuale di rimozione dei cianuri aumenta all'aumentare del potenziale applicato. È quindi necessario operare ad un valore di potenziale in cui la resa di rimozione e il consumo di energia risultano ottimizzati.

Figura 5.14

A sx: grado di rimozione (%) dei cianuri a diverse concentrazioni in funzione del potenziale applicato; a dx: consumo di energia (kWhm⁻³) a diverse concentrazioni di CN in funzione del potenziale applicato. Tratto da: Bakir Ogutveren Ü., Water Research 33 (1999), 8, 1851-1856

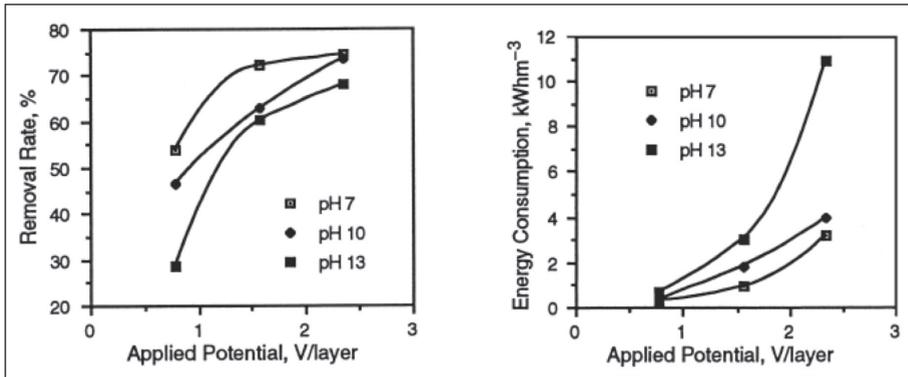


Effetto del pH

Come già visto, l'ossidazione dei cianuri condotta a diversi valori di pH porta alla formazione di prodotti diversi. La percentuale di rimozione dei cianuri è elevata e il consumo di energia è basso in un range di pH 7-11 (v. Figura 5.15). Per valori di pH della soluzione pari a 13, oltre ad osservare una generale diminuzione della resa di rimozione si nota anche l'inizio di un processo di dissoluzione degli elettrodi di grafite, che comunque costituisce il materiale più adatto per questa applicazione. I prodotti dell'ossidazione diretta a pH 7-11 sono gli ioni NH_4^+ e CO_3^{2-} . Nell'ossidazione indiretta il pH della soluzione deve essere mantenuto attorno a 11 affinché la reazione si completi e sia minimo il consumo di cloro; in questo caso i prodotti di ossidazione sono CO_2 e N_2 e non è necessario effettuare il controllo del pH.

Figura 5.15

A sx: grado di rimozione dei cianuri (%) a diversi valori di pH in funzione del potenziale applicato; a dx: consumo di energia (kWhm^{-3}) a diversi valori di pH in funzione del potenziale applicato.
Tratto da: Bakir Ogutveren Ü., Water Research 33 (1999), 8, 1851-1856

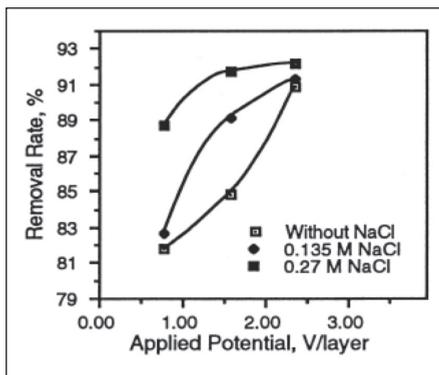


Effetto della presenza di NaCl

Uno dei fattori che maggiormente condizionano i rendimenti di rimozione nei processi elettrochimici è rappresentato dalla conducibilità della soluzione. Quando la conducibilità del refluo da trattare è bassa risulta necessario utilizzare un elettrolita di supporto, come NaCl, al fine di incrementarne il valore e consentire rese di rimozione interessanti dal punto di vista applicativo. L'effetto della presenza di NaCl nella soluzione è indicato nella Figura 5.16, dove si nota anche che ai valori di potenziale più elevati la presenza dell'elettrolita non ha effetto significativo sulla resa di rimozione dei cianuri.

Figura 5.16

Grado di rimozione dei cianuri (%) a diverse concentrazioni di NaCl in funzione del potenziale applicato.
Tratto da: Bakir Ogutveren Ü., Water Research 33 (1999), 8, 1851-1856



Nel trattamento dei complessi metallo-cianuro, in particolare di quelli più stabili caratterizzati da legami più forti (SAD), l'elettro-ossidazione, pur essendo applicabile, possiede una cinetica di reazione lenta rispetto a quella del cianuro libero CN^- . In questi casi il processo, in particolari condizioni, può essere favorito dalla presenza nella soluzione da trattare di ioni rame, che si depositano sulla superficie dell'anodo sotto forma di idrossido. Studi di settore hanno dimostrato che a $pH = 12$ il deposito è costituito da una miscela di ossido rameoso e rameico e possiede proprietà catalitiche per l'elettro-ossidazione dei cianuri; l'efficienza di rimozione massima, pari al 97%, è stata ottenuta operando a $pH = 13$. Per valori di pH anche leggermente inferiori ($pH = 12.2-12.3$), il film, costituito da Cu_2O , appare poco aderente alla superficie dell'anodo, indipendentemente dal materiale di cui esso è costituito, ed è caratterizzato da attività catalitica inferiore.

I migliori rendimenti di rimozione dei cianuri liberi sono stati ottenuti impiegando reattori con anodi di platino. Il costo elevato di questo materiale ha reso comunque interessante l'esame delle possibilità di impiego di materiali anodici alternativi. Diverse prove condotte su scala di laboratorio hanno messo in luce l'efficacia del trattamento utilizzando elettrodi di acciaio inossidabile che permettono, in determinate condizioni operative, la deposizione di un film elettrocatalitico. Test di laboratorio condotti a $pH = 13$ hanno dimostrato che il rendimento di un reattore con anodo di Ti/Pt è soltanto leggermente superiore a quello di un reattore con anodo di acciaio; ciò ad indicare che l'efficienza del trattamento dipende in gran parte dalle condizioni operative (potenziale e corrente applicati, composizione chimica, regime idrodinamico nel reattore) piuttosto che dal materiale di cui è costituito l'anodo.

Applicabilità

I processi elettrochimici sono risultati efficaci nel trattamento di diversi tipi di effluenti, tuttavia l'elevato costo degli elettrodi e l'elevato consumo di energia ne limita l'uso a reflui particolarmente concentrati. Possono essere impiegati sia come unità di trattamento end-of-pipe sia come unità di depurazione intermedia per il recupero dei componenti presenti in soluzione.

Tabella 5.10

Tabella di applicabilità dei trattamenti elettrochimici; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA			CROMATURA					
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO	BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)					
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	+	-	+	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	LEGHE DI ZINCO									
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	◆	+	▲				
+	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	-	-	+				

Resa di rimozione

Tabella 5.11

Rese di rimozione dei trattamenti elettrochimici; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE															
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻		
N	N	N	O	O	N	N	O	N	N	N	N	N	N	A-O	N

Stadio di sviluppo

Nelle sue applicazioni per la rimozione dei metalli, la tecnologia è commercialmente disponibile e impiegata su scala industriale.

L'elettro-ossidazione dei cianuri non complessi impiegando elementi al Pt, Ni, Ti, PbO₂ e grafite è stata ampiamente studiata, ma industrialmente le applicazioni sono molto limitate, principalmente per la bassa velocità di ossidazione dei cianuri alle basse concentrazioni tipiche degli effluenti dei trattamenti galvanici. I risultati riportati in letteratura si riferiscono a prove condotte su scala di laboratorio.

Residui prodotti

Il quantitativo di residui prodotti è limitato e i metalli possono essere recuperati.

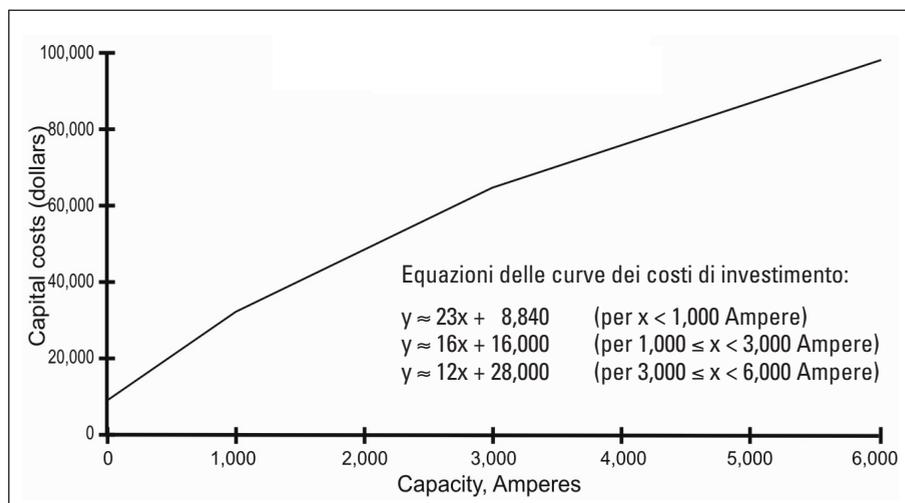
Costi

I costi di investimento dipendono linearmente dalla capacità di trattamento dell'impianto; in genere la capacità è espressa in termini di intensità di corrente o, più raramente, di area superficiale totale degli elementi catodici. La maggior voce di costo dell'impianto è rappresentata dai raddrizzatori e dagli elettrodi, oltre che dalle unità di pompaggio, dai filtri e dalla strumentazione di misura e controllo.

Relativamente alla separazione del rame dalle soluzioni acquose, il costo di esercizio riportato in letteratura è pari a ca. Euro 0.35 per Kg di Cu rimosso.

Figura 5.17

Curva dei costi di investimento per il trattamento elettrochimico applicato al recupero del rame. Tratto da <http://www.nmfr.org/bluebook/sec355.htm>.



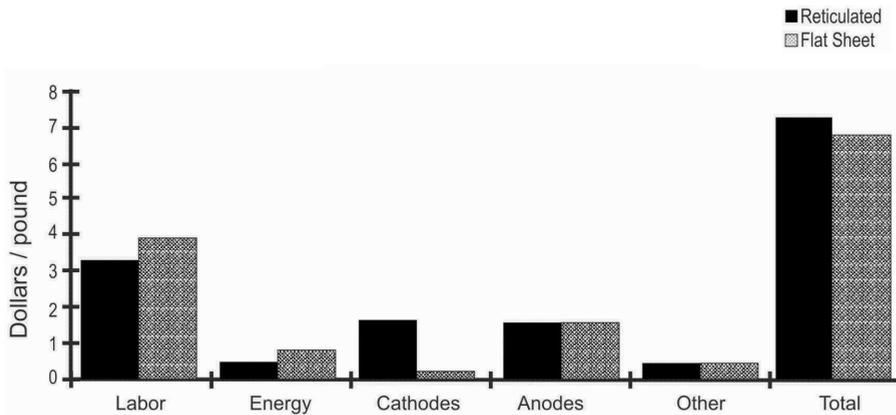
I costi di esercizio sono stimati in media attorno a 3'000 €/anno e comunque dipendono fortemente dalle singole applicazioni. L'incidenza delle varie voci di costo, quali ore-uomo, energia, manutenzione e sostituzione degli elettrodi, è rappresentata nell'istogramma alla Figura 5.18 per due diverse configurazioni degli elettrodi, a superficie reticolata e superficie piana.

Figura 5.18

Distribuzione dei costi di esercizio per il trattamento elettrochimico applicato al recupero del rame.

Tratto da <http://www.nmfrc.org/bluebook/sec355.htm>.

1 Pound = 453.6 g.



Affidabilità e manutenzione

Il tempo di fermo impianto per manutenzione rappresenta il 20% ca. del tempo totale di esercizio. La tipologia di intervento più comune riguarda la rimozione dei depositi salini dagli elettrodi e dai contatti elettrici.

Applicabilità stand-alone

Per la rimozione dei cianuri il metodo risulta conveniente soltanto quando vengano trattati effluenti concentrati; per questo è talvolta necessario prevedere l'installazione di un'unità di concentrazione a monte (es. evaporatore) che permetta di raggiungere valori in alimentazione di almeno 2'000 ppm.

Vantaggi

- L'applicazione per la rimozione dei cianuri non genera residui;
- i cianuri ed i metalli possono essere rimossi con una singola operazione;
- è possibile il recupero dei metalli per ridissoluzione;
- quando utilizzato up-stream, il trattamento riduce significativamente il contenuto di metalli nell'effluente da sottopore a trattamento finale;
- i costi di investimento e di esercizio non sono in genere elevati;
- la manutenzione richiesta, seppur accurata, è limitata;
- facilmente implementabile nell'industria galvanica per l'analogia del processo di recupero elettrolitico con quello galvanico.

Limiti di applicazione

- Possibile insorgenza di rapidi fenomeni di corrosione;
- non risulta conveniente per applicazioni su effluenti diluiti;
- la manutenzione deve essere molto accurata.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Bakir Ogutveren Ü., *Water Research* 33 (1999), issue 8, 1851-1856.

<http://www.sciencedirect.com>

Lewis Ayres J., Fedkiw P.S., *Abatement of heavy metals in industrial effluents by a catalyzed, electrochemical removal scheme*, Water Resources Research Institute, Project No.A-133-NC, Sep.1983.

<http://www.p2pays.org>

Njau K.N., Woude M, Visser G.J., Janssen L.J.J., *Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater*, Chemical Engineering Journal 79 (2000), 187-195.

<http://www.sciencedirect.com>

Szpyrkowicz L., Kaul S.N., Molga E., De Faveri M., *Comparison of the performance of a reactor equipped with a Ti/Pt and a*

stainless steel anode for simultaneous cyanide removal and copper recovery, Electrochimica Acta 46 (2000), 381-387.

<http://www.sciencedirect.com>

Szpyrkowicz L., Zilio-Grandi F., Kaul S.N., Rigoni-Stern S., *Electrochemical treatment of copper cyanide wastewaters using stainless steel electrodes*, Water Science Technology 38 issue 6 (1998), 261-268 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Szpyrkowicz L., Ricci F., Fatima Montemor M., Souto R.M., *Characterization of the catalytic films formed on stainless steel employed for the electrochemical treatment of cuprocyanide wastewaters*, Journal of Hazardous Materials B 119 (2005), 145-152.

<http://www.sciencedirect.com>

PATENTS

US 2520703 "Disposal of waste cyanide".

US 2737298 "Waste disposal process".

US 2773025 "Destroying cyanides in aqueous cyanide solutions".

US 3756932 "Electrolytic cyanide destruction".

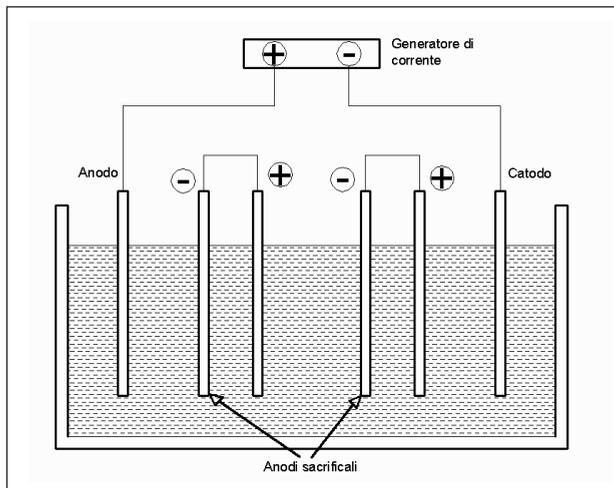
5.3 Electrocoagulation

Applicabilità	
Riduzione $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	●
Rimozione metalli	▲
Rimozione cianuri	■

La rimozione dei contaminanti dagli effluenti mediante elettrocoagulazione prevede l'impiego di una cella elettrolitica con elettrodi solubili dove, a differenza dei metodi tradizionali, il coagulante non viene aggiunto alla soluzione ma generato in situ per ossidazione elettrolitica di un anodo sacrificale di materiale appropriato. Gli ioni – metallici e non – vengono rimossi dall'effluente per reazione con uno ione di carica opposta o per adsorbimento su un fiocco di idrossido metallico, ad elevata area superficiale, generato nel bulk e in grado di svolgere un'intensa attività di coagulazione e di adsorbimento.

Uno schema generalizzato di un'unità di elettrocoagulazione è riportato in Figura 5.19.

Figura 5.19
Schema di una cella di elettrocoagulazione. Adattamento da: Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L., "Electrocoagulation (EC) – science and applications", Journal of Hazardous Materials B 84 (2001), 29-41.



Il meccanismo di elettrocoagulazione si attua in tre fasi successive:

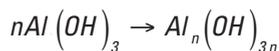
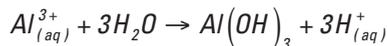
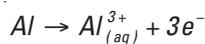
- 1) formazione dei coagulanti per ossidazione elettrolitica di "elettrodi sacrificali";
- 2) destabilizzazione dei contaminanti per:
 - compressione del doppio strato di diffusione attorno alle specie cariche, che si ottiene per interazione degli ioni generati dalla dissoluzione degli elettrodi sacrificali al passaggio della corrente attraverso la soluzione;
 - neutralizzazione della carica delle specie ioniche presenti nell'effluente, dovuta agli ioni di carica opposta prodotti dalla dissoluzione elettrochimica degli elettrodi sacrificali. Gli ioni di carica opposta riducono la repulsione elettrostatica tra le particelle sino a far predominare l'attrazione di van der Waals che provoca la coagulazione. Nel processo la carica totale risulta nulla;
- 3) aggregazione delle fasi destabilizzate e formazione di fiocchi che creano una trama in grado di intrappolare anche le particelle colloidali che non sono state complessate.

Il processo dipende dalla composizione e dalle caratteristiche della soluzione da trattare, quali conduttività, pH, dimensione delle particelle e concentrazione dei contaminanti.

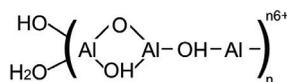
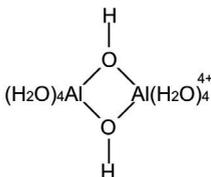
Le due applicazioni più comuni fanno uso di elettrodi consumabili di alluminio e di ferro.

Elettrodi sacrificali di alluminio

A bassi valori di pH, la dissoluzione elettrolitica dell'anodo di alluminio genera i monomeri cationici Al^{3+} e $Al(OH)_2^+$ i quali, all'aumentare del pH, si trasformano in $Al(OH)_3$ per poi polimerizzare a $Al_n(OH)_{3n}$ secondo le seguenti reazioni:



A seconda del valore di pH si possono formare altre specie ioniche, come $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_2^+$ e $Al(OH)_4^-$; si può inoltre assistere alla formazione di idrossidi complessi di alluminio:

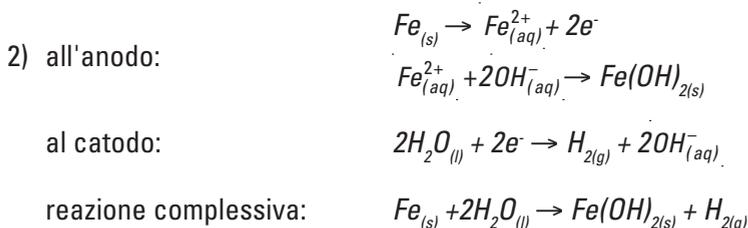
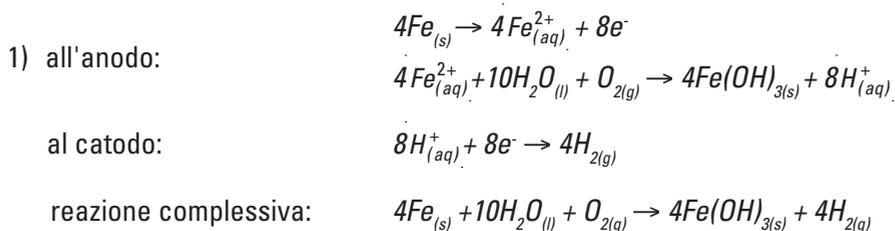


Questi complessi, gelatinosi, sono in grado di rimuovere efficacemente i contaminanti per adsorbimento e neutralizzazione delle cariche e avviluppo in un precipitato.

Elettrodi sacrificali di ferro

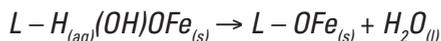
Il ferro, per ossidazione in una cella elettrolitica, produce idrossido di ferro $Fe(OH)_n$ con $n = 2$ o 3 .

Sono stati proposti due diversi meccanismi di reazione per spiegare la produzione di $Fe(OH)_n$:



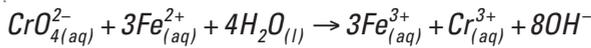
Il $Fe(OH)_{n(s)}$ formato rimane in soluzione come sospensione gelatinosa in grado di rimuovere i contaminanti per complessamento o per attrazione elettrostatica a cui fa seguito la coagulazione.

Quando agisce il meccanismo di complessamento superficiale, il contaminante assume il ruolo di legante (L) che unisce chimicamente l'idrossido di ferro.



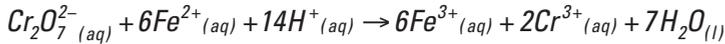
Anche la preidrolisi dei cationi Fe^{3+} porta alla formazione di cluster reattivi utili al trattamento degli effluenti.

Gli ioni Cr^{6+} (CrO_4^{2-}) possono essere rimossi per elettrocoagulazione utilizzando elettrodi sacrificali di ferro. Gli ioni ferrosi (Fe^{2+}) generati per elettroossidazione dell'anodo di ferro possono ridurre Cr^{6+} a Cr^{3+} in ambiente alcalino; in questo caso è il Fe^{2+} ad essere ossidato a ione ferrico (Fe^{3+}) secondo la reazione:



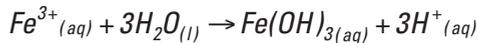
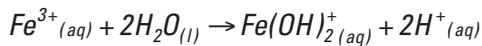
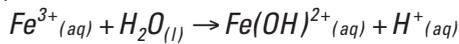
Lo ione $Cr_{(aq)}^{3+}$ formatosi viene successivamente separato per precipitazione come $Cr(OH)_3(s)$ diminuendo il valore del pH della soluzione.

Gli ioni $Fe_{(aq)}^{2+}$ possono anche ridurre $Cr_2O_7^{2-}$ in ambiente acido secondo la seguente reazione:



L'idrogeno prodotto come risultato della reazione di ossido-riduzione può promuovere anche la separazione per flottazione dei composti organici disciolti e i solidi sospesi.

Gli ioni Fe^{3+} possono subire un processo di idratazione e, in condizioni acide, a seconda del pH della soluzione, produrre $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ e $Fe(OH)_3$. In questo caso le reazioni coinvolte sono le seguenti:



In condizioni alcaline, possono essere presenti anche $Fe(OH)_6^{3-}$ e $Fe(OH)_4^-$. È quindi possibile l'impiego dell'elettrocoagulazione sia per le specie anioniche che cationiche.

Applicabilità

La tecnologia viene in genere impiegata come unità di depurazione end-of-pipe.

Tabella 5.12

Tabella di applicabilità del trattamento di elettrocoagulazione; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO		BAGNI ACIDI AL SOLFATO		BAGNI AL CROMO (VI)		BAGNI AL CROMO (III)		
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	-

NICHELATURA			RAMATURA				ZINCATURA							
			BAGNI AL CIANURO DI RAME		BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO		BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO		BAGNI ALLO ZINCO ACIDO		LEGHE DI ZINCO	
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲		▲	◆	+	▲
+	-	-	+	+	+	-	+	+	+		+	-	-	+

Resa di rimozione

Tabella 5.13

Rese di rimozione del trattamento di elettrocoagulazione; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
O	O	O	A	O	O	O	O	N	O	N	N	N	N	N	M	N

Stadio di sviluppo

L'elettrocoagulazione non è una tecnologia nuova e diversi riferimenti di letteratura fanno risalire i primi studi agli inizi del secolo scorso, sia per applicazioni batch che in continuo. Sebbene sia provata la sua efficacia nella rimozione di diversi tipi di contaminanti, la tecnica non è oggi molto diffusa, in quanto molte applicazioni industriali sono state abbandonate per l'elevato costo di esercizio.

La tecnologia è commercialmente disponibile e le configurazioni proposte variano da unità stand-alone a sezioni integrate in sistemi di trattamento più complessi.

Residui prodotti

La quantità di residui generata è modesta e i fanghi prodotti sono facilmente sedimentabili e disidratabili.

Costi

I costi di esercizio dell'elettrocoagulazione variano a seconda della specifica applicazione; per gli effluenti di tipo industriale contenenti metalli i costi sono dell'ordine di Euro 0.35/l.

Affidabilità e manutenzione

Gli impianti di elettrocoagulazione sono in genere affidabili. Grazie anche ai sistemi di controllo automatico del processo la richiesta di manutenzione è limitata e prevede principalmente la sostituzione periodica degli elettrodi sacrificali.

Applicabilità stand-alone

È necessario in genere l'impiego di un'unità aggiuntiva di filtrazione a valle per la rimozione del particolato prodotto nel processo.

Vantaggi

- Gli impianti di elettrocoagulazione sono di semplice conduzione;
- i fanghi generati sono in quantità limitata, risultano facilmente sedimentabili e disidratabili e la rimozione del particolato residuo per filtrazione è agevole;
- il contenuto di TSS nell'effluente è generalmente inferiore rispetto a quello risultante da processi di chiariflocculazione chimica;
- non è richiesto l'uso di reagenti chimici e l'inquinamento secondario risulta pertanto limitato;
- i contaminanti possono anche essere separati per flottazione, indotta dai gas liberati nel processo.

Limiti di applicazione

- Gli elettrodi sacrificali devono essere sostituiti regolarmente;
- il consumo di energia elettrica può rappresentare un fattore limitante di impiego;
- sull'elemento catodico si può formare un film impermeabile di ossido che determina perdite di efficienza della cella di elettrocoagulazione.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J.-E., *Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺, and Cr(VI) by electrocoagulation*, Journal of Hazardous Materials B 112 (2004), 207-213 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Electrocoagulation Technology, Ace Plating, part II, TN00-071, June 2004.

<http://www.wmrc.uiuc.edu>

Escobar C., Soto – Salazar C., Taral M.I., *Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater*, Journal of Environmental Management 81 (2006), 384-391.

<http://www.sciencedirect.com>

Golder A.K., Samanta A.N., Roy S., *Removal of trivalent chromium by electrocoagulation*, Separation and Purification Technology 53 (2007), 33-41.

<http://www.sciencedirect.com>

Holt P.K., Barton G.W., Mitchell C.A., *Electrocoagulation as a wastewater treatment*, The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event. 23-26 November, Castlemaine, Victoria.

<http://www.isf.uts.edu.au>

Holt P.K., Barton G.W., Mitchell C.A., *The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology*, Chemosphere 59 (2005), 355-367 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Khemis M., Leclerc J.-P., Tanguy G., Valentin G., Lapticque F., *Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model*, Chemical Engineering Science 61 (2006), 3602-3609 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L., *Electrocoagulation (EC) – science and applications*, Journal of Hazardous Materials B 84 (2001), 29-41.

<http://www.sciencedirect.com>

Vlaicu I., Ciorba G.A., *Electrocoagulation: an alternative method for treating industrial wastewaters*, The 6th International Conference on Hydraulic Machinery and Hydrodynamics, Timisoara, Romania, Oct 21-22 2004 – Scientific Bulletin of the Politechnica University of Timisoara – Transactions on Mechanics – Special issue 729-732.

<http://www.mec.utt.ro>

PATENTS

WO 2007/003003 “Water treatment apparatus”.

EP 1053976 “Waste water treatment method and apparatus”.

US 2002/0040855 “Process and apparatus for electrocoagulative treatment of industrial waste water”.

US 2004/0079650 “Electrocoagulation reactor”.

WO 2005/082788 “Fluoride species removal process”.

SITI WEB

<http://www.kaselco.com/electrocoagulationresults.htm>

5.4 Metodi di adsorbimento e scambio ionico

Le **tecnologie di rimozione per adsorbimento** si basano su processi che avvengono grazie all'interazione fisica (forze elettrostatiche) e/o chimica del contaminante (adsorbato) in fase liquida (o gassosa) con la superficie di un materiale adsorbente, generalmente presente in fase solida.

Il processo di adsorbimento si distingue in:

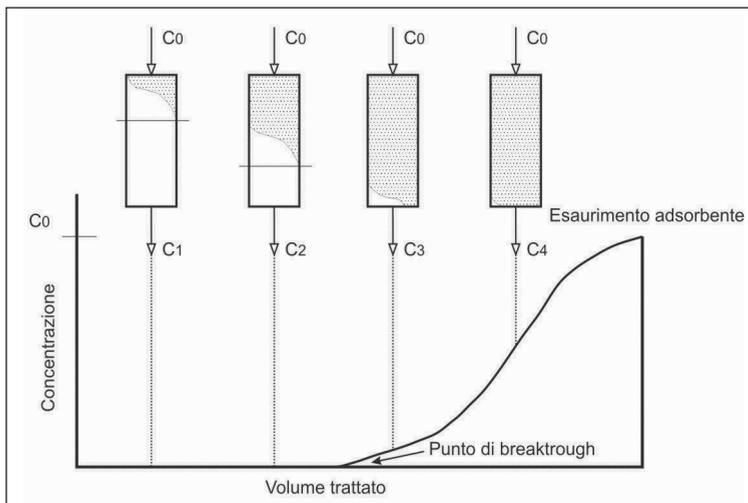
- **adsorbimento fisico**: caratterizzato da ampia reversibilità e risultante da interazioni elettrostatiche tra l'adsorbente e l'adsorbato;
- **adsorbimento chimico**: spesso irreversibile e risultante da interazioni di natura chimica (i.e. formazione di legami) tra l'adsorbente e l'adsorbato.

Il processo di adsorbimento dei contaminanti dalla fase acquosa avviene in tre fasi successive: macro-trasporto, micro-trasporto e adsorbimento vero e proprio. La prima fase prevede il movimento del contaminante per advezione e diffusione attraverso la soluzione acquosa fino all'interfaccia liquido-solido. Il microtrasporto implica la diffusione della sostanza attraverso il sistema di macropori del mezzo adsorbente fino ai siti di adsorbimento presenti nei micropori o sub-micropori dei granuli dell'adsorbente, dove viene trattenuto. Quando la velocità di adsorbimento e quella di desorbimento si eguagliano, si raggiunge una condizione di equilibrio, in corrispondenza della quale la capacità di adsorbimento dell'adsorbente è massima. La quantità massima di adsorbato che può essere accettata da un adsorbente è funzione delle sue caratteristiche e della concentrazione a una data temperatura. Tra le diverse equazioni che possono essere utilizzate per definire un modello matematico delle curve sperimentali che descrivono il fenomeno, l'isoterma di adsorbimento di Freundlich è la più utilizzata per rappresentare l'adsorbimento di specie presenti in soluzione acquosa.

Il processo viene condotto con l'utilizzo di colonne di adsorbimento, dove viene fatta fluire la soluzione contenente la/le specie da rimuovere. La porzione di letto del mezzo attivo in cui ha luogo l'adsorbimento è definita zona di trasferimento di massa (MTZ). Nel suo percorso attraverso la MTZ il contaminante viene adsorbito e la sua concentrazione in soluzione raggiunge il valore minimo. Al procedere del processo, gli strati più superficiali del letto raggiungono la saturazione e la MTZ si sposta attraverso il letto nel verso del flusso fino al raggiungimento del punto di breakthrough, in cui il contaminante non viene trattenuto ed inizia di nuovo a defluire assieme alla soluzione. In condizioni di completa saturazione del letto, la concentrazione del contaminante in uscita dalla colonna è pari a quella in ingresso (figura 5.20).

Figura 5.20

Curva di adsorbimento su colonna. Adattamento da: Freeman H.M., "Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal", Second edition, Mc Graw Hill, NY, 1998.



Affinché l'adsorbimento nella MTZ possa raggiungere il massimo valore è necessario un tempo minimo di contatto tra adsorbente e contaminante; se questo è infatti troppo breve, la MTZ assume uno spessore maggiore di quella del letto e la resa di adsorbimento del mezzo attivo risulta inferiore a quella teoricamente praticabile. Lo spessore della MTZ è in funzione della portata dell'influente da trattare e fenomeni di dispersione, diffusione e channeling nel mezzo granulare possono ridurre la capacità di adsorbimento in colonna.

Le **tecnologie a scambio ionico** sono invece basate su reazioni chimiche reversibili che avvengono tra il contaminante in forma ionica ed il substrato di scambio, dove una specie di carica analoga viene liberata e rimpiazzata dal contaminante, che viene trattenuto dal substrato e sottratto in tal modo dal mezzo originario. Analogamente a quanto visto per i processi di adsorbimento, lo scambio ionico viene implementato su colonne, dove viene fatta fluire la soluzione contenente la/le specie da rimuovere. Poiché le reazioni di scambio ionico sono reversibili, nel caso più semplice il mezzo esaurito può essere rigenerato utilizzando un eccesso dello ione con cui era stata pre-saturata la colonna. Idealmente, durante il ciclo di esaurimento-rigenerazione non si verificano cambiamenti strutturali permanenti del substrato adsorbente.

5.4.1 Adsorbimento con carboni attivi

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione metalli	▲
Rimozione anioni	◆
Rimozione composti organici	✦

L'adsorbimento mediante carboni attivi è una delle tecnologie di rimozione più diffuse nell'industria grazie all'elevata capacità adsorbente del materiale, che favorisce la sua possibilità di utilizzo su una vasta gamma di contaminanti e diverse matrici, sia liquide che gassose.

Il tipico schema d'impianto prevede l'impiego di due colonne in serie che vengono invertite quando la prima è esaurita, oppure di più colonne in parallelo.

L'unità a carboni attivi, nella sua configurazione più classica, prevede due colonne che operano alternativamente, in modo tale da permettere gli interventi di sostituzione del letto adsorbente esausto mantenendo sempre una colonna in esercizio ed eliminando in tal modo il fermo impianto.

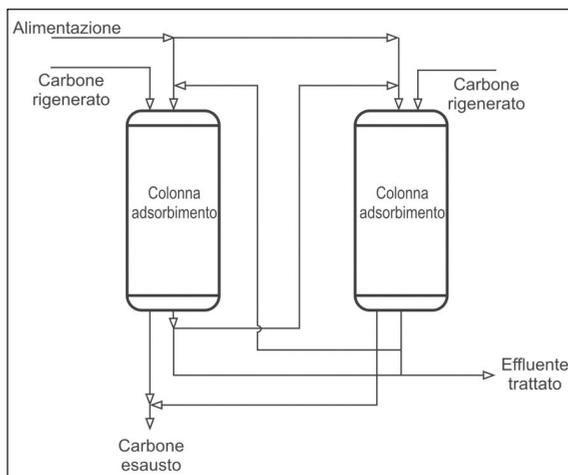
È preferibile, prima dell'installazione di una unità a carboni attivi, il ricorso a test pilota per la determinazione della portata ottimale, dell'altezza del letto e della capacità adsorbente del carbone attivo in condizioni di esercizio per il corretto dimensionamento dell'impianto.

È previsto in genere un sistema di monitoraggio delle perdite di carico in colonna e della qualità dell'influente; non è necessario il controllo del pH, essendo il grado di adsorbimento del carbone indipendente dal valore del pH della soluzione.

Uno schema generalizzato di un'unità di trattamento con carboni attivi è riportato in Figura 5.21.

Figura 5.21

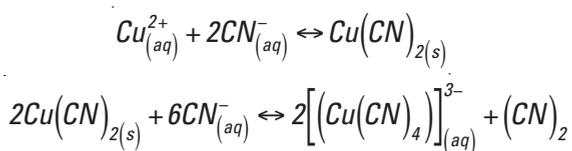
Schema di un'unità di adsorbimento con carboni attivi. Adattamento da: Buitrago C., Centi G., Lodolo A., Miertus S., "Compendium of waste water treatment and water purification technologies", ICS-UNIDO, Trieste 2002.



Rimozione dei cianuri

I carboni attivi si sono dimostrati efficaci per l'adsorbimento dei cianuri liberi e delle forme complessate con metalli, in particolare ferrocianuri. I carboni attivi per l'adsorbimento dei cianuri, impiegati nella forma granulare ad alta porosità ed elevata area superficiale, sono infatti caratterizzati da superfici apolari che possono essere funzionalizzate per specifiche applicazioni mediante trattamento con metalli o con agenti ossidanti. Uno studio [Milenkovic] prevede infatti l'impiego di carboni attivi impregnati con sali di Ni, Cu e Ag in grado di formare composti stabili con i cianuri. I sali di ferro, che formano i composti più stabili con i cianuri, possono essere usati solamente quando è esclusa la possibilità che si innescino reazioni di decomposizione fotocatalitica con conseguente produzione di HCN, altamente tossico.

L'utilizzo di sali determina un aumento di selettività e un predominio del meccanismo di chemi-adsorbimento del contaminante, dovuto alla riduzione della superficie disponibile al fisi-adsorbimento per la presenza dell'impregnante. Per il processo condotto con l'utilizzo di $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (acetato di rame), il meccanismo di reazione proposto è il seguente:



I risultati della sperimentazione indicano che:

- l'impiego di $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ come impregnante rende interessante l'applicazione per l'abbattimento dei cianuri per indici di impregnazione del 10%;
- la temperatura di esercizio ha un'influenza significativa sulla cinetica di adsorbimento di CN;
- un aumento dell'indice di impregnazione del carbone attivo ha un'influenza positiva sulla velocità di formazione dei legami con il CN più evidente nella fase iniziale ($\tau < 5 \text{ min}$), a conferma della natura chimica del processo di adsorbimento.

Applicabilità

L'applicazione principale della tecnologia è in genere il trattamento finale degli effluenti; può essere talora previsto un recupero del materiale separato mediante un processo rigenerativo non distruttivo.

Tabella 5.14

Tabella di applicabilità del trattamento di adsorbimento con carboni attivi; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO		BAGNI ACIDI AL SOLFATO			BAGNI AL CROMO (VI)		BAGNI AL CROMO (III)	
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME		BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO		BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO		BAGNI ALLO ZINCO ACIDO					LEGHE DI ZINCO	
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲		▲	◆	+			▲	
+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+			+	

Resa di rimozione

Tabella 5.15

Rese di rimozione del trattamento di adsorbimento con carboni attivi; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE															
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻		
M-A	M-A	N	B-M	M-A	B	M-A	N	B	A-O	B	B	B	B	A-O	M-O

Stadio di sviluppo

La tecnologia è stata applicata in impianti full-scale ed è commercialmente disponibile, anche se non è molto diffusa.

Residui prodotti

I residui sono costituiti in gran parte dai carboni esausti, che vengono di solito sostituiti piuttosto che rigenerati, in quanto il processo di rigenerazione risulta spesso antieconomico.

Costi

I costi di investimento e di esercizio dipendono dalla composizione dell'effluente da trattare e dalla portata. I costi di esercizio sono in genere elevati a causa della necessità di sostituzione periodica dei carboni esausti (il cui costo è di circa 1.30-1.55 €/Kg) e di utilizzo di additivi per prevenire l'occlusione del mezzo adsorbente.

Affidabilità e manutenzione

Il processo è discontinuo. La durata dei carboni è generalmente limitata e gli interventi di sostituzione o rigenerazione della carica possono essere frequenti. La rigenerazione del carbone esausto richiede trattamenti ad elevata temperatura, che di solito non vengono condotti in situ.

Applicabilità stand-alone

L'implementazione della tecnologia richiede in genere una unità di filtrazione a monte per la rimozione dei solidi sospesi nell'alimentazione che possono intasare il letto adsorbente.

Vantaggi

Il trattamento può essere applicato a soluzioni contenenti diversi contaminanti.

Limiti di applicazione

- La presenza contemporanea di diversi contaminanti può influire sull'efficienza di separazione; le isoterme di adsorbimento dei singoli componenti possono essere non applicabili per le miscele;
- la presenza di solidi sospesi (>50 mg/l) e oli (>10 mg/l) può portare fenomeni di intasamento, spesso è necessario un pre-trattamento dell'alimentazione;
- il carbone esausto deve essere periodicamente rigenerato o opportunamente smaltito.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Bansade R.R., Losso J.N., Marshall W.E., Roo R.M., Portier R.J., *Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons*, Bioresource Technology 89 (2003), 115-119.

<http://www.sciencedirect.com>

Buitrago C., Centi G., Lodolo A., Miertus S., *Compendium of waste water treatment and water purification technologies*, ICS-UNIDO, Trieste 2002.

Freeman H.M., *Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal, Second edition*, Mc Graw Hill, NY, 1998.

Jusoh A., Shiung L.S., Ali N., Noor M.J., *A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead*, Desalination 206 (2007), 9-16.

<http://www.sciencedirect.com>

Lach J., Okoniewska E., Neczaj E., Kacprzak M., *Removal of Cr(III) and Cr(VI) anions on activated carbons oxidized by CO₂*, Desalination 206 (2007), 259-269.

<http://www.sciencedirect.com>

Lewis T.A., *Innovative Use of Activated Carbon for recovering Heavy Metals*, Lewis Environmental Services Inc.

<http://www.osti.gov>

Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering, Treatment Disposal and Reuse* Third Edition McGraw-Hill, Inc. (1991).

Milenkovic D.D., Perjakovic L.J.V., Stoilkovic S., *The sorption of cyanides from the water onto activated carbon*, Facta Universitas, Series: working and living environmental protection, Vol.2, N°4 (2004), 251-258.

<http://facta.junis.ni.ac.rs>

Monser L., Adhoum N., *Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater*, Separation and Purification Technology 26 (2002), 137-146.

<http://www.sciencedirect.com>

Uzun I., Güzel F., *Adsorption of some Heavy Metal Ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents*, Turk Journal of Chemistry 24 (2000), 291-297.

<http://journals.tubitak.gov.tr>

Wastewater Technology Fact Sheet – Granular activated carbon absorption and regeneration, U.S.E.P.A. 832-F-00-017, Sep. 2000, Office of Water.

<http://www.epa.gov>

PATENTS

US 3650949 "Cyanide Removal".

SITI WEB

http://P2library.nfesc.navy.mil/P2_Opportunity_Handbook/9-II-5.html

5.4.2 Adsorbimento con allumina attivata

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione anioni	◆
Rimozione composti organici	✦

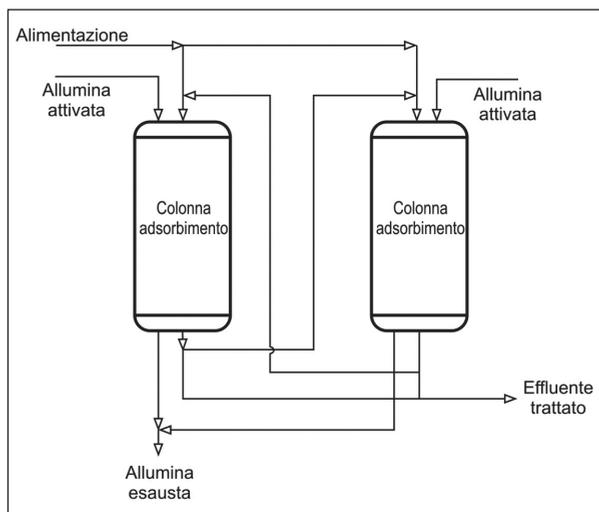
L'adsorbimento con allumina attivata viene impiegato prevalentemente per il trattamento di effluenti contenenti contaminanti anionici, in particolare fluoruri e cianuri. La tecnica si è dimostrata efficace anche per la rimozione di alcuni composti organici che presentano un elevato grado di polarizzazione. Il meccanismo di rimozione, che implica lo scambio dell'anione con gli ossidrili presenti sulla superficie dell'allumina, per il tipo di reazioni di superficie coinvolte rientra nei processi classificati come chemiadsorbimento. L'adsorbimento di ioni su Al_2O_3 dipende strettamente dal valore di pH; i gruppi ossidrili presenti sulla superficie dell'allumina possono infatti legarsi ai protoni H^+ mostrando un comportamento anfotero. Lo scambio di protoni, che altera la carica superficiale, causa una variazione dell'energia di adsorbimento degli ioni: i cationi vengono preferenzialmente adsorbiti a pH alcalino, mentre l'adsorbimento degli anioni è massimo per bassi valori di pH.

Le allumine impiegate per il trattamento degli effluenti liquidi sono in forma granulare con diametro dei granuli compreso nell'intervallo 0.3-0.6 mm e costituite da miscele di allumina amorfa e di gamma-allumina, caratterizzate da valori di area superficiale pari a 50-300 m^2/g .

La configurazione tipica dell'impianto prevede due colonne in serie riempite con letto adsorbente di allumina, come illustrato in Figura 5.22.

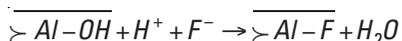
Figura 5.22

Schema di un'unità di adsorbimento con allumina. Adattamento da: Buitrago C., Centi G., Lodolo A., Miertus S., "Compendium of waste water treatment and water purification technologies", ICS-UNIDO, Trieste, 2002.

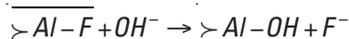


Rimozione dei fluoruri

La rimozione dei fluoruri avviene per contatto dell'effluente con i letti di allumina attivata. Usando il modello di una allumina con superficie idrossilata soggetta ad un processo di protonazione e deprotonazione, si possono scrivere le seguenti reazioni di scambio per l'adsorbimento dei fluoruri in soluzione acida, nelle quali il simbolo (>Al) rappresenta la superficie dell'allumina e la barra rappresenta la fase solida:



L'equazione che descrive il desorbimento dell'anione, ossia il processo di rigenerazione dell'allumina, è la seguente:

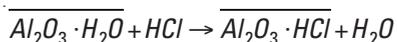


L'adsorbimento su allumina attivata dipende dal valore del pH, essendo gli anioni più facilmente adsorbiti a $\text{pH} < 8.2$; al di sopra di questo valore l'allumina si comporta infatti da scambiatore cationico.

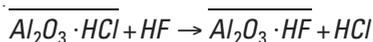
L'adsorbimento degli ioni F^- richiede una protonazione della superficie dell'allumina, che si attua mediante acidificazione con HCl o H_2SO_4 fino a valori di pH della soluzione prossimi a 6. L'eccesso di carica positiva determinato dalla protonazione è bilanciato dalle cariche negative dei fluoruri e degli ossidrili che vengono adsorbiti sulla superficie.

Per l'inversione del processo di adsorbimento e la rimozione degli anioni adsorbiti viene impiegata una base forte, generalmente NaOH. La serie di reazioni che segue rappresenta un modello dell'intero ciclo di adsorbimento e rigenerazione.

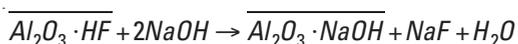
La prima fase del ciclo consiste nell'acidificazione dell'allumina neutra ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) con acido cloridrico per formare allumina acida:



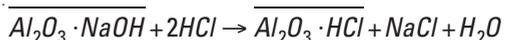
Quando l'allumina acidificata con HCl viene a contatto con gli ioni F^- , questi spostano gli ioni Cl^- , purché la superficie dell'allumina rimanga acida (pH 5-6). Lo spostamento degli ioni cloruro, analogo al meccanismo di scambio ionico, può essere descritto dalla reazione:



Per rigenerare l'adsorbente e spostare i fluoruri adsorbiti, viene utilizzata una soluzione diluita di NaOH (0.25-0.5N). Poiché l'allumina è in grado di svolgere funzioni sia di scambiatore anionico che cationico, i cationi Na^+ sono sostituiti con gli H^+ che si combinano immediatamente con gli ossidrili per formare acqua in soluzione alcalina:



Per ripristinare la capacità di rimozione dei fluoruri, l'allumina basica subisce un nuovo processo di acidificazione per trattamento con una soluzione diluita di HCl (0.5 N).

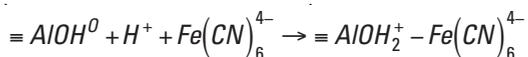


L'allumina acidificata può essere così impiegata per un nuovo ciclo di adsorbimento. L'efficienza di rigenerazione dell'allumina è piuttosto limitata; è necessario, infatti, impiegare consistenti quantità di acidi e basi in eccesso per ovviare alla lenta cinetica di reazione dell'allumina semicristallina, che è caratterizzata da bassi coefficienti di diffusione in fase solida se confrontati a quelli delle resine a scambio ionico. Un altro motivo della bassa efficienza di rigenerazione è il carattere anfotero dell'allumina, che può reagire sia con acidi che con basi per formare composti solubili dell'alluminio quali $Al(H_2O)_6^{3+}$ e $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$.

Nell'impiego pratico sono consuete rese di rimozione dei fluoruri superiori al 90%.

Rimozione dei cianuri

È stato dimostrato che l'allumina adsorbe i complessi SAD $Fe(CN)_6^{4-}$ per complessamento della superficie, ad esempio secondo la reazione:



nella quale:

$\equiv AlOH^0$ e $\equiv AlOH_2^+ - Fe(CN)_6^{4-}$ rappresentano i complessi superficiali.

L'adsorbimento dei ferrocianuri risulta ottimale a valori di pH < 8, dove si ottiene la rimozione pressoché quantitativa dei complessi da soluzioni con concentrazione iniziale di 10-40 mg/l.

Applicabilità

L'applicazione prevalente della tecnica è riservata alla depurazione finale degli effluenti, ad es. come unità di polishing a valle dei trattamenti di precipitazione con CaO. In alcuni casi può essere impiegata per il recupero selettivo del contaminante separato mediante processi rigenerativi non distruttivi.

Tabella 5.16

Tabella di applicabilità del trattamento di adsorbimento con allumina; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO			BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)			
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	+
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO			BAGNI ALLO ZINCO ACIDO					LEGHE DI ZINCO		
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	◆	+	▲		▲		
-	+	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-		-		

Resa di rimozione

Tabella 5.17

Rese di rimozione del trattamento di adsorbimento con allumina; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE															
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻		
B	B	N	B	N	B	B	N	N	O	B	B	A	A-O	O	B-A

Stadio di sviluppo

La tecnologia è disponibile per applicazioni full-scale, anche se gli impieghi per la rimozione dei cianuri su scala industriale sono limitati. Alternative quali l'adsorbimento su carboni attivi o su resine a scambio ionico, anch'esse commercialmente disponibili, sono in genere preferite.

Residui prodotti

I residui sono costituiti in prevalenza dalle soluzioni rigeneranti basiche ed acide e dall'allumina esausta.

La tecnica non fornisce significative rese di abbattimento dei metalli che, se presenti nell'effluente, devono essere rimossi mediante altre fasi di trattamento. La quantità di residui prodotti in questi casi risulta tuttavia complessivamente inferiore rispetto a quella generata applicando un solo step di trattamento (es. rimozione per precipitazione).

Costi

Rappresenta un'alternativa economica alle altre tecnologie di adsorbimento grazie ai costi del materiale adsorbente che sono sensibilmente inferiori rispetto ai carboni attivi e alle resine.

Affidabilità e manutenzione

Sono necessari frequenti interventi di rigenerazione e sostituzione del letto di allumina. Se gli impianti non sono provvisti di sistemi automatici è necessario un costante e frequente monitoraggio dell'effluente per il controllo del breakthrough.

Applicabilità stand-alone

Come per gli altri sistemi di adsorbimento su materiali granulari è opportuno prevedere una unità di filtrazione a monte per evitare l'intasamento del letto.

Vantaggi

- La selettività per l'adsorbimento dei fluoruri è molto elevata;
- la capacità di adsorbimento dei ferrocianuri è maggiore di quella del carbone attivo;
- per i fluoruri e i cianuri l'efficienza di rimozione è in genere molto elevata.

Limiti di applicazione

- Per la rigenerazione dell'allumina è necessario l'utilizzo di soluzioni sia acide che basiche;
- il mezzo adsorbente tende a degradare generando particolato;
- la cinetica di adsorbimento è piuttosto lenta;
- la rimozione può essere limitata sensibilmente da fenomeni di fouling.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Buitrago C., Centi G., Lodolo A., Miertus S., *Compendium of waste water treatment and water purification technologies*, ICS-UNIDO, Trieste, 2002.

Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

Santos Yabe M.J., de Oliveira E., *Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment*, *Advances in Environmental Research* 7 (2003), 263-272.
<http://www.sciencedirect.com>

5.4.3 Scambio ionico

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione metalli	▲
Rimozione anioni	◆

Le zeoliti naturali, costituite da alluminosilicati cristallini, furono i primi solidi usati come scambiatori di ioni; oggi sono state quasi completamente sostituite dalle resine sintetiche grazie alla loro maggiore durata, alla più elevata capacità di adsorbimento e alla più veloce cinetica di scambio. Le resine sono provviste di gruppi funzionali attivi ancorati alla matrice, capaci di scambiare gli ioni mobili con ioni della stessa carica presenti in soluzione; generalmente, sono costituite da una matrice polimerica in granuli alla quale sono legati, mediante legami covalenti, i gruppi funzionali che agiscono da scambiatori ionici (o da chelanti) e possono essere selettivi e possedere elevate capacità adsorbenti.

Il trattamento mediante scambio ionico è solitamente implementato nella forma di reattori a letto fisso (colonne) riempiti con granuli di resina, che vengono attraversati in continuo dalla soluzione da depurare fino all'esaurimento dell'adsorbente, in corrispondenza del quale inizia la fuoriuscita del/i contaminante/i nell'effluente trattato (breakthrough). Il sistema prevede in genere dispositivi automatici di monitoraggio continuo della composizione della corrente in uscita per verificare che non venga superata la condizione di breakthrough. Quando la capacità di scambio è prossima all'esaurimento si procede alla rigenerazione del letto.

La configurazione impiantistica tipica è quella a due colonne operanti alternativamente, in modo tale da permettere gli interventi di sostituzione del letto esausto su una colonna e mantenere l'altra in esercizio eliminando in tal modo i tempi di fermo impianto (Figura 5.23).

L'applicabilità e le rese del processo a scambio ionico dipendono dalle caratteristiche della soluzione, dalla presenza di ioni competitivi, dal valore del pH, dalla concentrazione dei contaminanti e dall'affinità della resina con gli ioni da rimuovere rispetto agli ioni competitivi.

Per limitare i fenomeni di fouling, l'effluente subisce in genere un pre-trattamento per la rimozione di solidi e composti organici, per poi attraversare il letto di materiale a scambio ionico (Figura 5.24).

Figura 5.23

Schema di un'unità di trattamento su colonne a scambio ionico. Adattamento da: Buitrago C., Centi G., Lodolo A., Miertus S., "Compendium of waste water treatment and water purification technologies", ICS-UNIDO, Trieste, 2002.

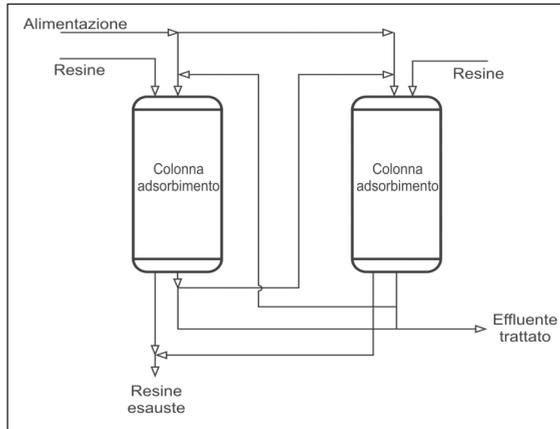
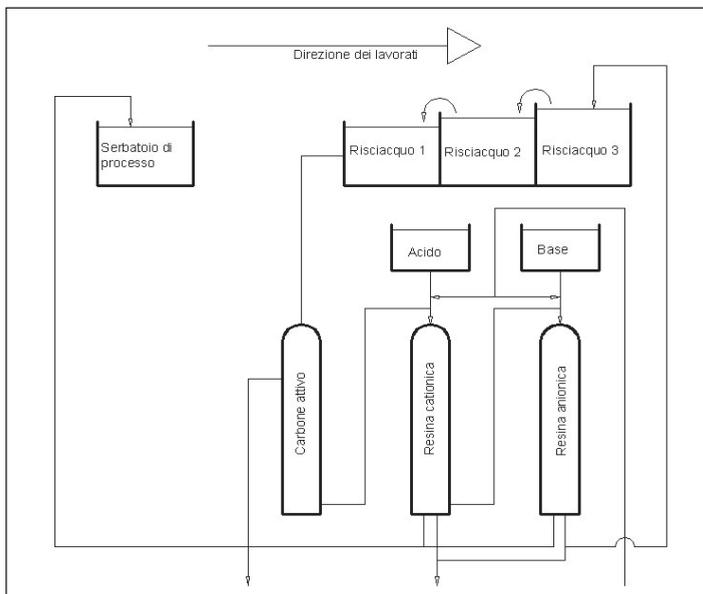


Figura 5.24

Schema di un'unità di trattamento con carbone attivo e resine a scambio ionico. Adattamento da: Dzombak D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., "Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management", Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).



Una resina a scambio ionico consiste di una matrice polimerica intrecciata alla quale sono uniti dei gruppi funzionali mediante legami covalenti. I polimeri di base impiegati per la produzione di resine sono co-polimeri di stirene e divinilbenzene (3-8%) ottenuti in forma di piccole sfere grazie ad una polimerizzazione in sospensione. I gruppi funzionali più comuni ricadono in quattro categorie:

- fortemente acidi ($-\text{SO}_3^-$);
- debolmente acidi ($-\text{COO}^-$);
- fortemente basici (ammine quaternarie $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$);
- debolmente basici (ammine terziarie $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

La capacità di scambio ionico si esprime come numero dei siti fissi di scambio per unità di volume o di peso della resina. La funzionalità identifica la composizione chimica dei siti fissi, ad esempio solfonato o carbossilato. La porosità si riferisce alla struttura della resina, della quale fa parte integrante anche l'acqua legata alla matrice (40-60% in peso), poiché ne influenza le proprietà cinetiche e termodinamiche.

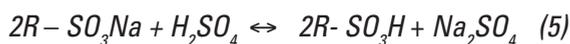
La resine vengono classificate, in base al meccanismo di azione, in resine scambiatrici di ioni (cationiche e anioniche) e resine chelanti.

Resine scambiatrici cationiche

In questa categoria di resine rientrano quelle in cui un gruppo scambiatore è costituito dall'acido solfonico ($-\text{SO}_3\text{H}$), che per l'elevato grado di dissociazione attribuisce alla resina la denominazione di resina forte. La tendenza dell'acido a dissociarsi è elevata e questo consente di utilizzare il prodotto nell'intero intervallo di pH; le tipiche reazioni di dissociazione dell'acido solfonico sono:

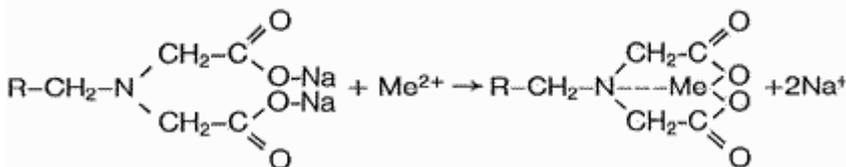


Lo scambio ionico si protrae per il tempo necessario a saturare la resina che successivamente viene rigenerata. Come si osserva, le reazioni (1) e (2) sono reversibili, quindi una rigenerazione totale realizzata in discontinuo (batch) risulta impraticabile in quanto si interrompe al raggiungimento dell'equilibrio. In questo caso una rigenerazione continua, dove lo scambio avviene solitamente in una colonna attraversata dalla soluzione rigenerante, si rivela invece efficace. La (3) non è reversibile consentendo di realizzare lo scambio ionico anche in un sistema discontinuo. Le reazioni relative alla rigenerazione nella forma Na^+ sono:



Resine chelanti cationiche

Una tipica resina chelante di tipo cationico è provvista di un gruppo funzionale iminodiacetico che sottrae ioni positivi dalla soluzione agendo come illustrato in figura:



L'azione del legante consente di rimuovere il metallo durante il passaggio della soluzione.

La stabilità del composto che si forma tra il gruppo funzionale e lo ione determina la selettività della resina per i diversi tipi di ioni e può essere sfruttata per il recupero di uno specifico elemento dalla soluzione. La capacità della resina di fissare i diversi ioni durante il passaggio della soluzione attraverso il letto è comunque funzione delle condizioni di esercizio (t, pH, velocità di eluzione) e deve essere ricavata tramite prove sperimentali.

Alcune sperimentazioni hanno permesso di individuare gruppi funzionali che manifestano una maggiore affinità per determinati elementi; la lista dei gruppi funzionali, riportata nella Tabella 5.18, è utile per selezionare il tipo di resina che può essere utilizzata per il recupero o per la rimozione selettiva degli ioni metallici di interesse dai reflui galvanici.

Tabella 5.18

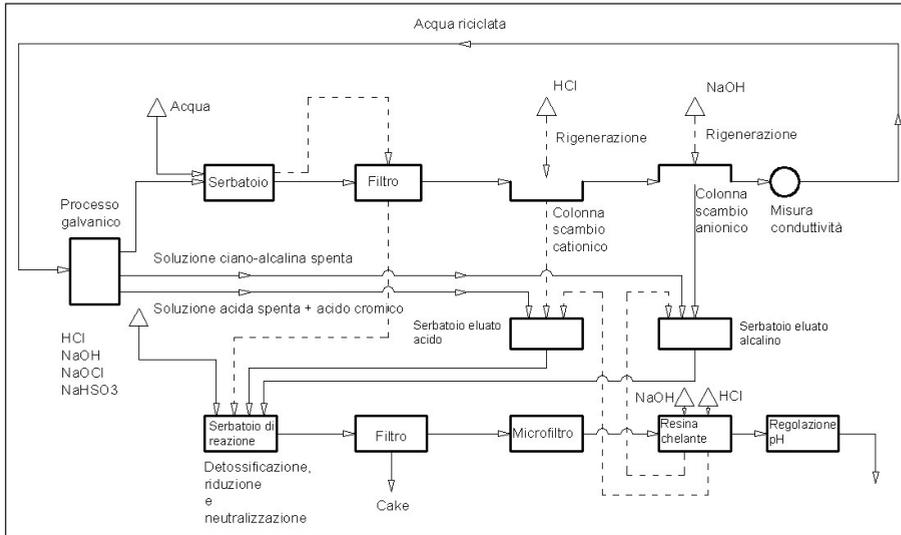
Estratto da: Fabrizi, J., Tesi di laurea in Ingegneria Chimica.

<http://etd.adm.unipi.it/theses/available/etd-04062004-093537/unrestricted/>

Ions	Chelating group
aluminium	8-hydroxyquinoline
chromium	β -diketone, casein-formaldehyde
copper	8-hydroxyquinoline, iminodiacetic acid (C) $^\alpha$, aminomethylpyridine (C) $^\alpha$, aminomethylphenol
iron	hydroxamic acids, oxamines, aminomethylphenol
nickel	iminodiacetic acid (C) $^\alpha$, thiol (C) $^\alpha$, 8-hydroxyquinoline
zinc	anthranilic acid, phosphoric acid

Figura 5.25

Schema generalizzato di impianto per la separazione e il recupero dei contaminanti di un effluente galvanico mediante resine chelanti. Adattamento da: Fabrizi, J., Tesi di laurea in Ingegneria Chimica. <http://etd.adm.unipi.it/theses/available/etd-04062004-093537/unrestricted/>.

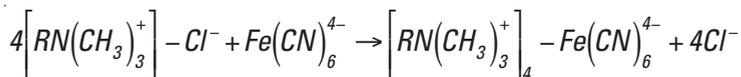


Nella Figura 5.25 è rappresentato uno schema d'impianto che prevede la separazione e il recupero dei contaminanti di un effluente di uno stabilimento galvanico con resine chelanti.

Resine scambiatrici anioniche

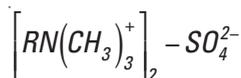
Una resina a scambio anionico tipicamente usata nelle applicazioni industriali è caratterizzata dalla presenza delle ammine quaternarie $RN(CH_3)_3^+$, dove R rappresenta un idrocarburo presente nella struttura della resina.

Come esempio per la descrizione del meccanismo di scambio anionico si riporta il caso dell'applicazione alla rimozione del ferrocianuro, nel quale, inizialmente, tutti i siti di scambio della resina sono occupati da ioni cloruro. Lo scambio dello ione cloruro con il ferrocianuro avviene secondo la seguente reazione:

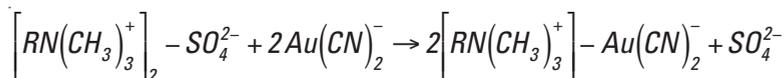


che rappresenta il passaggio di carica del processo.

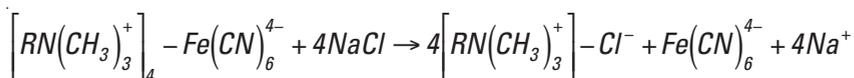
Le resine possono essere dotate di diversi ioni di scambio: se il gruppo anionico dell'ammina quaternaria è, ad esempio, nella forma di solfato piuttosto che di cloruro, ciascuno ione solfato compensa la carica di due siti di scambio:



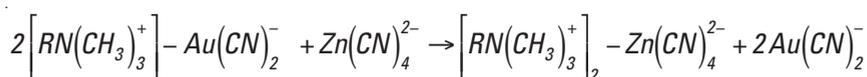
Le ammine quaternarie vengono utilizzate per la rimozione dei complessi oro-cianuro nei processi estrattivi:



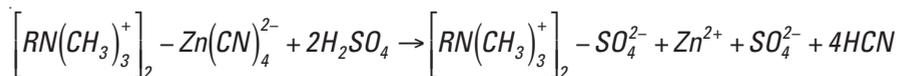
La massima capacità di scambio viene raggiunta quando la maggior parte dei siti disponibili è occupata dagli ioni di scambio. Per mantenere una buona resa di trattamento si deve procedere quindi alla rigenerazione degli scambiatori, che viene condotta ponendo le resine a contatto con un piccolo volume di una soluzione concentrata contenente uno ione capace di sostituire lo ione target legato alla resina. Le resine con ammine quaternarie legate agli ioni ferro-cianuro possono essere rigenerate con una soluzione acquosa di cloruro di sodio:



Nel caso del complesso oro-cianuro, il processo di rigenerazione avviene in due fasi distinte per permettere il recupero del metallo.



Si usa poi acido solforico per rigenerare lo scambiatore:



La formazione di HCN è comune nel trattamento di rigenerazione con acido delle resine a scambio ionico legate a complessi metallo-cianuro.

Rimozione dei cianuri

Le applicazioni industriali più comuni del processo a scambio ionico sono dedicate all'abbattimento di complessi metallo-cianuro e prevedono l'impiego di resine scambiatrici di ioni fortemente basiche, in grado di rimuovere ad esempio i complessi anionici $Fe(CN)_6^{3-}$ e $Fe(CN)_6^{4-}$ presenti in soluzione.

Nei casi in cui lo scambio ionico venga utilizzato per il trattamento di effluenti contenenti cianuro libero è in genere previsto un trattamento preventivo di complessamento dei cianuri con ferro o altro metallo. I complessi metallo-cianuro vengono infatti adsorbiti più efficacemente del cianuro libero e dei tiocianati, che adsorbono soltanto debolmente; le diverse rese dipendono comunque dalla resina utilizzata e dal pre-trattamento effettuato sulla soluzione o sulla resina stessa.

Le caratteristiche della soluzione determinano il grado di selettività del processo: un parametro importante per la selettività nei confronti dei cianuri è costituito ad es. dal pH della soluzione, che per valori di $\text{pH} > 10$ determina sensibili riduzioni della resa di rimozione. Rapporti resina/soluzione e tempo di contatto più elevati possono portare a concentrazioni più basse del contaminante nell'effluente trattato.

Diverse sono le applicazioni industriali per la rimozione dei complessi metallo-cianuro da effluenti con contenuto iniziale di cianuro variabile tra 10 e 100 mg/l fino a concentrazioni inferiori a 1 mg/l. Ad oggi, la resina per il trattamento dei cianuri che trova più ampia applicazione su scala industriale è la resina chelante Vitrokele V912®.

Uno studio di [Hassan] riferisce di prove condotte in discontinuo con resine a scambio ionico per la rimozione dei cianuri da un effluente di composizione analoga a quello di un'industria galvanica. Nella sperimentazione, a una soluzione contenente cianuri sono stati prima aggiunti ioni ferro nella forma FeSO_4 per la formazione dei complessi ferro-cianuro, quindi si è provveduto ad inviarla a trattamento su colonna a scambio ionico (resina Amberlite IRA-958®) per la rimozione dei complessi.

Numerosi studi sono stati compiuti anche sulla rigenerazione degli scambiatori anionici dopo il loro impiego per la rimozione di cianuri, volti a valutare l'efficienza di recupero e la perdita di capacità di scambio dopo ciascun ciclo di rigenerazione. Una buona rigenerazione degli scambiatori e la possibilità di riutilizzo dei materiali risultano infatti fondamentali per l'implementazione del processo su scala industriale. Gli eluenti comunemente impiegati nella rigenerazione sono costituiti da soluzioni concentrate di NaCl , $\text{Zn}(\text{CN})_2$, tiocianato di ammonio e potassio, NaOH e tiourea (CSN_2H_4). L'efficacia di questi eluenti nella rimozione dei composti di cianuro adsorbiti dipende dalle condizioni della soluzione e dalle proprietà dello scambiatore ionico; i recuperi comunque non sono mai quantitativi. Risultati di prove condotte in laboratorio dimostrano che la perdita di capacità di scambio delle resine può raggiungere il 25% durante il primo ciclo per poi assestarsi attorno al valore dell'1% in ciascuno dei cicli successivi.

Il problema della perdita di capacità di scambio per rigenerazione limita l'applicazione industriale della tecnologia per la rimozione dei cianuri.

Applicabilità

La tecnologia può essere impiegata per il trattamento dell'acqua da reinviare al ciclo di lavaggio oppure come unità end-of-pipe per l'eliminazione dei contaminanti nell'effluente finale.

Tabella 5.19

Tabella di applicabilità dei trattamenti a scambio anionico e cationico; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																		
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA					
										BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO			BAGNI AL CROMO (VI)			BAGNI AL CROMO (III)	
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆	
-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA												
			BAGNI AL CIANURO DI RAME		BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO		BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO			BAGNI ALLO ZINCO ACIDO			LEGHE DI ZINCO			
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲			▲	◆	+	▲			
+	+	-	+	+	+	+	+	+	+			+	+	-	+			

Resa di rimozione

Tabella 5.20

Rese di rimozione; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE															
Scambio anionico															
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻		
O	B	B	B	B	B	B	B	M-A	B-M	N	A-O	A-O	A-O	B	B
Scambio cationico															
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻		
B	O	A-O	O	M-A	A-O	O	A-O	B	B	O	B	B	B	N	B

Stadio di sviluppo

La tecnologia è matura e commercialmente disponibile; esistono applicazioni full-scale in molti impianti galvanici. Si tratta di una tecnologia emergente nell'applicazione al trattamento dei cianuri.

Residui prodotti

La rigenerazione delle resine origina eluati acidi e alcalini che devono essere smaltiti. Devono essere smaltiti, periodicamente, anche i letti di resina al termine del loro ciclo di vita.

Costi

I costi di trattamento sono in genere più elevati rispetto a quelli sostenuti per l'implementazione e la conduzione di processi alternativi, quali ad esempio l'elettrodialisi e l'osmosi inversa.

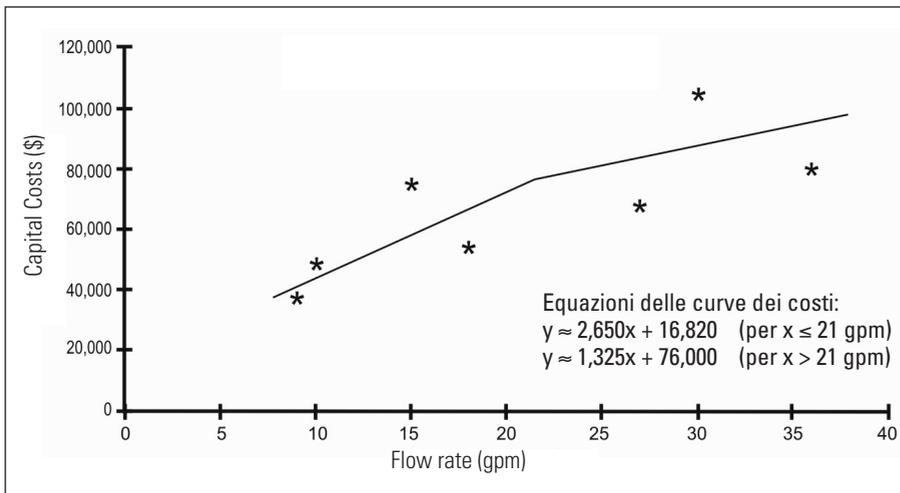
Da un confronto resine – carboni attivi, le resine risultano economicamente meno vantaggiose dal punto di vista dell'investimento (maggior costo del materiale), tuttavia sotto il profilo dei costi di esercizio posseggono una maggiore resistenza al fouling, possono essere più efficientemente rigenerate, hanno vita più lunga e desorbono più velocemente.

Figura 5.26

Curva dei costi di investimento per lo scambio ionico.

Tratto da <http://www.nmfr.org/bluebook/exh3-29.htm>

1 gpm (gallon per minute) = 3.78 l/min.



Affidabilità e manutenzione

La frequenza degli interventi di manutenzione è elevata per la facilità di intasamento delle resine. Le resine sono sensibili agli sbalzi termici, quindi deve essere previsto il controllo della temperatura. È necessario il controllo continuo del valore del pH dell'alimentazione, poiché da questo dipende il grado di adsorbimento dei complessi metallo-cianuro sulla resina.

Applicabilità stand-alone

È richiesta in genere un'unità di pre-filtrazione per evitare l'intasamento delle unità di scambio ionico. Solidi sospesi, oli e grassi presenti nell'influente possono infatti diminuire rapidamente il rendimento dell'unità di separazione. È sempre consigliabile dotare l'impianto a scambio ionico di opportuni sistemi di trattamento a monte dell'unità.

Vantaggi

- La tecnica può essere applicata per il trattamento di soluzioni contenenti diverse tipologie di contaminanti;
- le resine sintetiche garantiscono rese di abbattimento dei contaminanti circa 5-10 volte superiori a quelle dei carboni attivi;
- poiché le resine hanno un ciclo di vita più lungo rispetto agli altri materiali adsorbenti, gli interventi di manutenzione necessari per la rigenerazione e la sostituzione dei letti sono meno frequenti.

Limiti di applicazione

- Il costo della tecnologia è in genere elevato per l'alto costo delle resine;
- le difficoltà connesse alla rigenerazione nel caso di utilizzo per la rimozione dei cianuri e lo sviluppo di HCN implicito nell'uso ne limitano l'impiego;
- la tecnologia è efficace per la rimozione dei complessi metallo-cianuro forti (SAD) ma non per i tiocianati;
- il problema della perdita di capacità di scambio per rigenerazione limita l'applicazione industriale per la rimozione dei cianuri;
- il costo del materiale adsorbente è più elevato rispetto a quello del carbone attivo;
- le colonne adsorbenti possono essere facilmente soggette a fenomeni di intasamento da composti organici, oli e grassi presenti nell'influente.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Buitrago C., Centi G., Lodolo A., Miertus S., *Compendium of waste water treatment and water purification technologies*, ICS-UNIDO, Trieste, 2002.

Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

Fabrizi J., Tesi di laurea in Ingegneria Chimica, *Recupero di nichel da fuliggini di olio combustibile*.

<http://etd.adm.unipi.it>

Hassan S.Q., Vitello M.P., Kupferle M.J., Grosse D.W., *Treatment technology evaluation for aqueous metal and cyanide bearing hazardous wastes*, Journal of Air Waste Manag. Assoc. 41 (1991), 710.

<http://www.osti.gov>

Young C.A., Jordan T.S., *Cyanide remediation: current and past technologies* in: *Proceedings of the 10th annual conference on hazardous waste research*, published by the Great Plains/ Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center (1995).

R. Rajasingam, N.S. Jayasinghe, F.P. Lucien and T. Tran, *Selective elution of the gold cyanide complex from anion exchange resin using mixed solvents*, Minerals Engineering 19 (2006), 896-903 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

PATENTS

US 3788983 "Selective separation of cyanide from waste streams by adsorption process".

US 7001523 "Ion exchange".

5.5 Evaporazione

Il recupero evaporativo è uno dei sistemi più utilizzati nell'industria galvanica per il recupero dei reagenti; la tecnica risulta economicamente vantaggiosa per il trattamento di portate limitate di soluzione. Il processo può essere condotto a pressione atmosferica o in condizioni di vuoto su specifiche unità quali gli evaporatori atmosferici e gli evaporatori a vuoto.

5.5.1 Evaporazione a pressione atmosferica

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione metalli	▲
Rimozione anioni	◆
Rimozione composti organici	✦

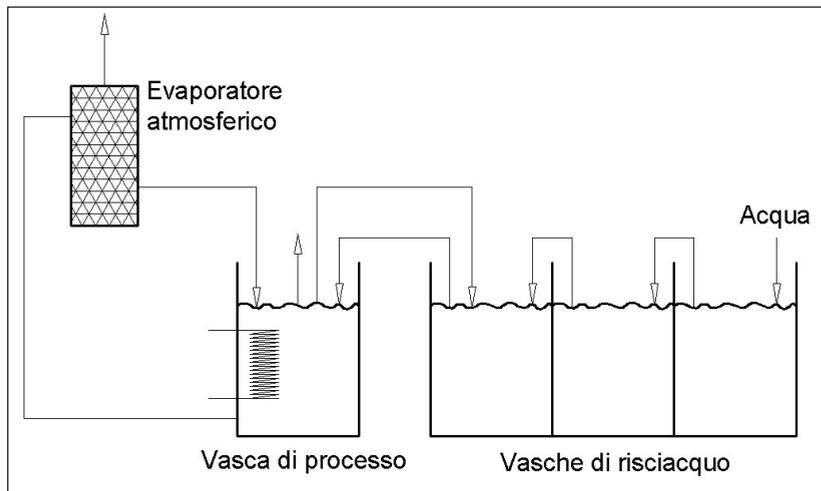
Un evaporatore atmosferico è una unità di trattamento dedicata all'eliminazione dell'acqua dall'effluente mediante evaporazione a pressione atmosferica. I costituenti principali dell'unità sono un sistema di pompaggio per l'alimentazione della soluzione in ingresso, un ventilatore, un elemento riscaldante e una camera di evaporazione in cui la soluzione viene a contatto con l'aria insufflata. Nella configurazione più comune, la camera di evaporazione è suddivisa in settori allo scopo di rendere massima la superficie di interfaccia soluzione-aria e di facilitare l'evaporazione dell'acqua, che avviene per aumento della temperatura della soluzione.

Gli evaporatori atmosferici, aumentando il grado di evaporazione immediatamente a valle del bagno galvanico, determinano un incremento del volume disponibile nella vasca di processo, che può in tal modo accogliere una portata maggiore di acqua proveniente dal circuito di recupero del risciacquo o di drag-out. Un fattore interessante per l'implementazione della tecnologia è il suo inserimento nel ciclo di risciacquo: la quantità di soluzione che viene recuperata e può essere ricircolata al bagno galvanico equivale alla somma del volume d'acqua evaporato durante il processo e di quello eliminato dall'evaporatore. In

alcuni processi dove la temperatura di processo è elevata e il drag-out modesto, è possibile la realizzazione di un ciclo chiuso. Uno schema generalizzato di un'unità di trattamento con evaporatore atmosferico è riportato in Figura 5.27.

Figura 5.27

Schema di un'unità di trattamento con evaporatore atmosferico. Adattamento da: <http://www.nmfr.org/bluebook/sec321.htm>.



Applicabilità

Tabella 5.21

Tabella di applicabilità di un evaporatore atmosferico; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA			
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO			BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)		
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	
-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	+	
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA										
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO			BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO			BAGNI ALLO ZINCO ACIDO				
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲			▲	◆	+		
+	+	+	-	+	+	+	-	+	+			+	+	+		

Resa di rimozione

Tabella 5.22

Rese di rimozione di un evaporatore atmosferico; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	0

Stadio di sviluppo

La tecnologia è matura, ampiamente sviluppata in full-scale e disponibile in commercio.

Residui prodotti

La tecnologia non genera residui se è prevista la restituzione dei reagenti al bagno galvanico; in tal caso può essere implementata in un ciclo chiuso.

Costi

I costi di investimento per gli evaporatori atmosferici sono relativamente bassi; la voce di costo più significativa riguarda l'installazione di un sistema di captazione dell'aria umida in uscita dalla vasca di evaporazione. Nella Figura 5.28 vengono presentati i costi di impianto in funzione della capacità evaporativa per diversi valori della temperatura della soluzione alimentata all'evaporatore (rispettivamente 80°F≅27°C, 100°F≅38°C, 120°F≅49°C; 140°F≅60°C).

Per quanto riguarda i costi di esercizio, le voci prevalenti sono costituite dalle ore-uomo e dall'energia. Per un impianto di capacità di evaporazione di 57 l/h, in funzione 24 ore al giorno per 260 giorni all'anno, la stima delle ore-uomo annuali necessarie è di ca. 157. I costi per l'energia riguardano il riscaldamento della vasca di processo e il funzionamento delle pompe.

Figura 5.28

Curve dei costi di investimento per gli evaporatori atmosferici. Tratto da: <http://www.nmfr.org/bluebook/sec325.htm>

1 gph (gallon per hour)= 3,78 l/h

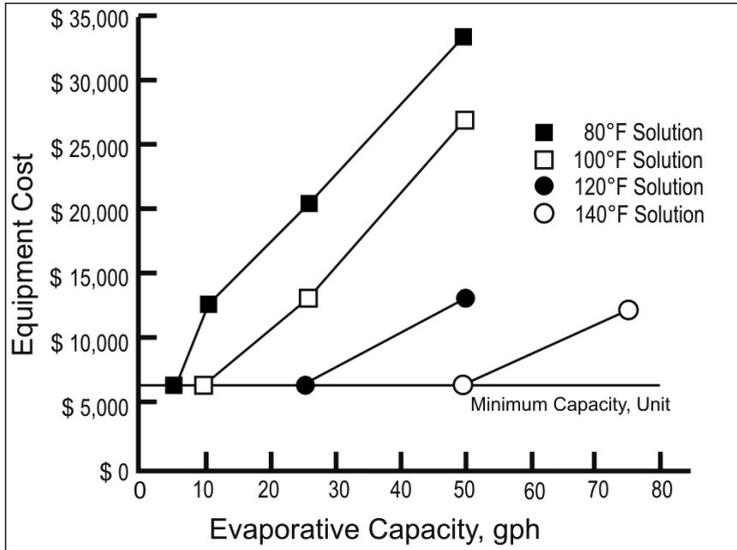
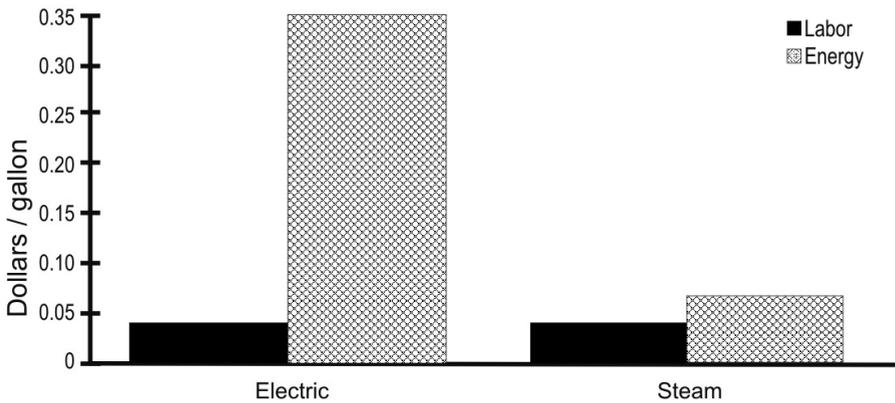


Figura 5.29

Distribuzione dei costi di esercizio per gli evaporatori atmosferici.

Tratto da <http://www.nmfr.org/bluebook/sec325.htm>.

1 gallon = 3,78 l



Affidabilità e manutenzione

Grazie alla semplicità della configurazione dell'unità e al limitato numero di parti in movimento la tecnologia non prevede complesse operazioni di manutenzione. Gli interventi richiesti riguardano prevalentemente le operazioni di pulizia della camera di evaporazione, delle pompe e delle tubazioni.

Applicabilità stand-alone

Si tratta di una tecnologia che in genere non necessita di unità di pre- o post-trattamento. È tuttavia importante controllare la sorgente da cui viene prelevata l'aria, in quanto il bagno può assorbirne le eventuali impurità presenti.

Vantaggi

- I costi di investimento sono limitati;
- la configurazione d'impianto è semplice e la manutenzione richiesta è modesta;
- le percentuali di recupero dei reagenti sono del 99-100%;
- non sono richiesti reagenti addizionali;
- non genera residui.

Limiti di applicazione

- I costi di esercizio per la conduzione del processo sono elevati;
- l'aria in uscita dall'evaporatore può contenere contaminanti e una percentuale elevata di umidità; in alcuni casi prima di essere convogliata all'esterno necessita di unità di trattamento;
- oltre alla restituzione dei reagenti utili, il processo può restituire al bagno galvanico anche contaminanti indesiderati determinandone una riduzione della durata;
- non adatta per il trattamento di soluzioni in cui sono presenti componenti che degradano ad elevata temperatura o se posti a contatto con l'aria.

SITI WEB

<http://www.nmfr.org/bluebook/sec321.htm>

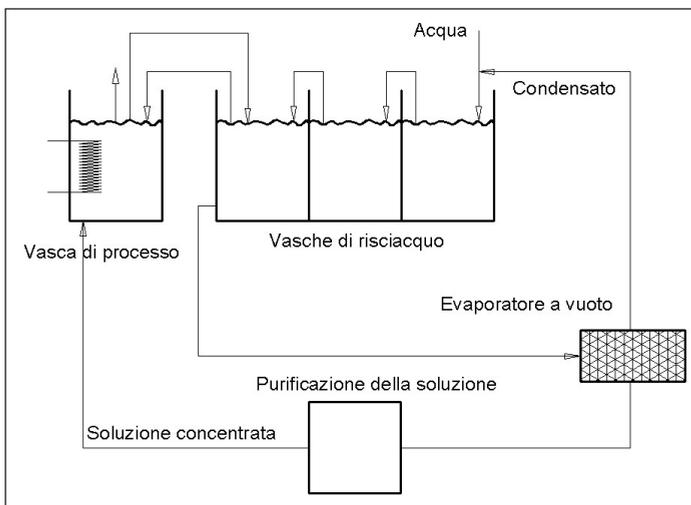
5.5.2 Evaporazione sotto vuoto

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione metalli	▲
Rimozione anioni	◆
Rimozione composti organici	✦

Il processo viene condotto mediante un'unità di distillazione che permette l'evaporazione dell'acqua sotto vuoto a bassa temperatura. Il principio di funzionamento si basa sull'evaporazione dell'acqua da una soluzione quando viene posta in una camera in cui è praticato il vuoto, che risulta tanto più elevata quanto più sono elevati il grado di vuoto e la temperatura della soluzione. La soluzione riscaldata viene introdotta nella camera dell'evaporatore a vuoto, il punto di ebollizione della soluzione viene abbassato praticando il vuoto ed il vapore risultante, costituito da acqua distillata, viene rimosso dalla camera e ricondensato per essere riutilizzato, ad esempio, nel processo di risciacquo. Uno schema generalizzato di un evaporatore sotto vuoto è riportato in Figura 5.30.

Figura 5.30

Schema di un'unità di trattamento con evaporatore a vuoto. Adattamento da: <http://www.nmfr.org/bluebook/sec321.htm>.



Applicabilità

Tabella 5.23

Tabella di applicabilità di un evaporatore sotto vuoto; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
										BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO			BAGNI AL CROMO (VI)		BAGNI AL CROMO (III)	
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME		BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO		BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO			BAGNI ALLO ZINCO ACIDO			LEGHE DI ZINCO		
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲			▲	◆	+	▲		
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+		

Resa di rimozione

Tabella 5.24

Rese di rimozione di un evaporatore sotto vuoto; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Stadio di sviluppo

Le prime applicazioni degli evaporatori a vuoto nell'industria galvanica risalgono alla metà del secolo scorso: erano dedicate al recupero dei chemicals utilizzati nelle lavorazioni, in particolare dell'acido cromico; solo in seguito il

processo è stato utilizzato per la depurazione degli effluenti. La tecnologia è matura e costituisce uno dei sistemi di depurazione e recupero più diffusi nell'industria galvanica.

Residui prodotti

Il trattamento non genera residui in quanto le correnti del concentrato e dell'acqua distillata in cui viene ripartito l'influente sono recuperate rispettivamente nel bagno galvanico e nel circuito di risciacquo.

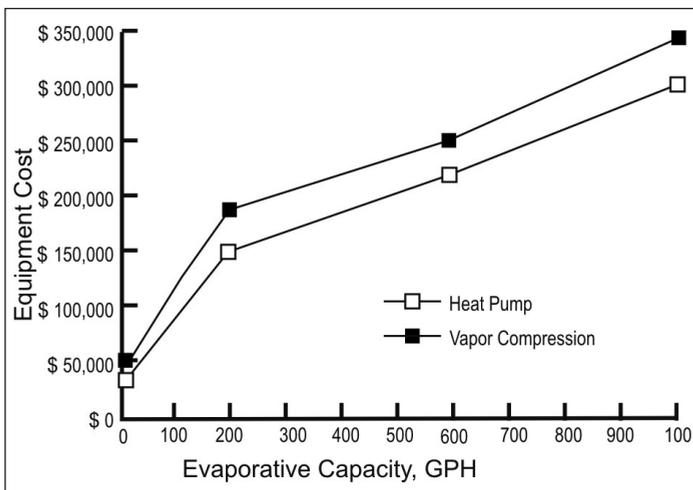
Costi

I costi di impianto dipendono dai materiali utilizzati, che possono variare a seconda della resistenza alla corrosione richiesta dalle diverse composizioni dei bagni galvanici; quelli maggiormente utilizzati sono il titanio, il vetro borosilicato, l'acciaio inox e l'acciaio al carbonio. In genere gli evaporatori sono disponibili in commercio già pronti per l'utilizzo. Come si può osservare in Figura 5.31, poiché la capacità d'impianto incide sensibilmente sui costi di investimento è opportuno dimensionare l'impianto alle portate di effluente minime consentite dalla linea di lavorazione.

Figura 5.31

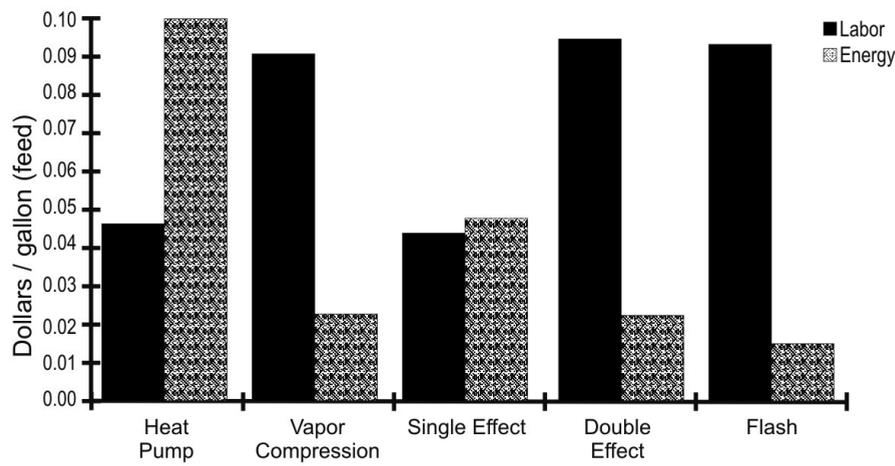
Curve dei costi di investimento per gli evaporatori a vuoto. Tratto da: <http://www.nmfr.org/bluebook/sec335.htm>

1 gph (gallon per hour)= 3.78 l/h.



Relativamente ai costi di esercizio, i costi per l'energia e per le ore-uomo sono indicati in Figura 5.32.

Figura 5.32
Distribuzione dei costi di esercizio per gli evaporatori a vuoto.
Tratto da <http://www.nmfr.org/bluebook/sec335.htm>.
1 gallon = 3.78 l.



Pur possedendo una maggiore flessibilità di esercizio e maggiori rese di evaporazione, gli evaporatori a vuoto sono in genere meno utilizzati rispetto agli evaporatori atmosferici, soprattutto a causa dei costi più elevati sia di impianto – circa 10 volte superiori – sia di esercizio e manutenzione.

Affidabilità e manutenzione

Gli interventi di manutenzione più frequenti riguardano i sistemi di pompaggio. La corrosione dei materiali da parte degli agenti chimici utilizzati nel processo, con conseguente possibile contaminazione del bagno galvanico per effetto del ricircolo del condensato, può rappresentare uno dei problemi più frequenti a cui è sottoposto l'impianto.

Applicabilità stand-alone

L'unità permette la separazione di tutti i componenti dall'acqua; tuttavia, se è previsto il ricircolo del condensato direttamente al bagno galvanico, è necessario prevedere delle unità aggiuntive per la separazione di componenti indesiderati che potrebbero determinare la contaminazione del bagno.

Vantaggi

- Possibilità di condurre il processo a bassa temperatura, che ne permette l'applicazione per soluzioni contenenti composti sensibili alle alte temperature;
- possibilità di trattare le soluzioni ciano-alcaline con produzione limitata di carbonati grazie all'assenza di aerazione del sistema.

Limiti di applicazione

- I costi di impianto e i costi di esercizio sono elevati;
- l'aria in uscita dall'evaporatore contiene contaminanti e una percentuale elevata di umidità; in alcuni casi prima di essere convogliata all'esterno necessità di unità di trattamento;
- oltre alla restituzione dei reagenti utili, il processo restituisce al bagno galvanico anche sostanze indesiderate che possono determinare una riduzione della durata del bagno.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Concurrent Technologies Corporation
– Us.E.P.A. *Environmental Technology Verification Report – Evaluation of Hadwaco MVR Evaporator*, VR-P2MF-01-04, March 2002.
<http://www.epa.gov>

SITI WEB

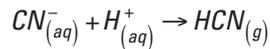
<http://www.nmfr.org/bluebook/sec331.htm>

http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/06_vr.hadwaco.pdf

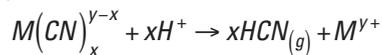
5.6 Acidificazione/volatilizzazione (AVR)

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■

Le tecnologie dedicate alla rimozione dei cianuri operano normalmente a $\text{pH} > 11$ in modo da evitarne la volatilizzazione (come HCN). Il processo di acidificazione e volatilizzazione si basa invece sul recupero dei cianuri nella forma gassosa HCN.

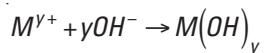


Più basso è il valore di pH, maggiore è il grado di volatilizzazione dei cianuri, che ha luogo già per valori di $\text{pH} < 8$. Per valori di $\text{pH} < 2$ si sviluppa HCN anche dai complessi metallo-cianuro deboli (WAD):



Anche i tiocianati e i complessi metallo-cianuro forti (SAD) mostrano un comportamento simile ma in questi casi è necessario portare il pH a valori prossimi allo zero; tuttavia, poiché questo determina un consumo eccessivo di acido, nel processo AVR i valori di pH tipicamente adottati sono 1.5-2.

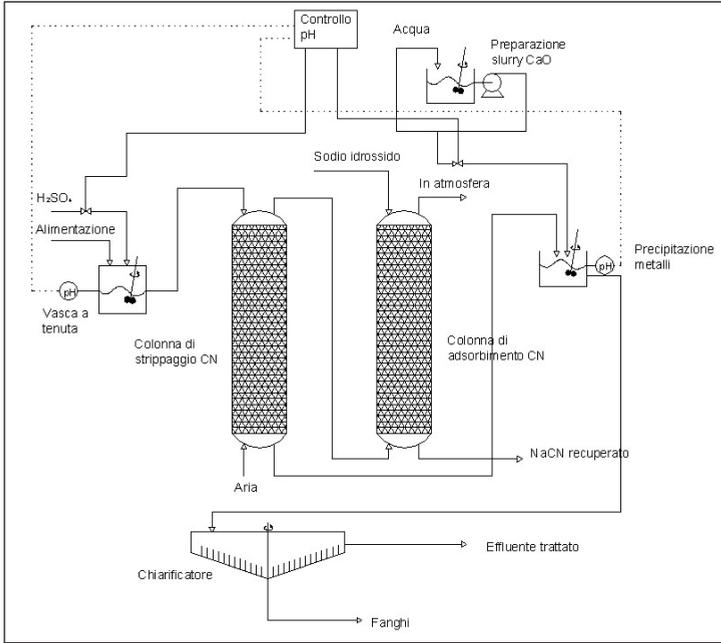
Al termine della fase di acidificazione, la soluzione risulta praticamente priva di cianuri, ma deve subire un successivo processo di neutralizzazione che determina la precipitazione dei metalli liberati nella fase precedente:



In Figura 5.33 è riportato lo schema di un'unità di acidificazione-volatilizzazione-neutralizzazione per il recupero dei cianuri. L'influyente contenente cianuri viene miscelato con acido solforico per la produzione del gas HCN. A causa dell'elevata tossicità del gas sviluppato, il reattore deve essere perfettamente a tenuta al fine di evitare fuoriuscite. L'effluente liquido che lascia il reattore viene successivamente strappato con una corrente d'aria in una colonna impaccata. Il gas HCN della corrente in uscita è adsorbito in una seconda colonna in cui fluisce, in controcorrente, una corrente gassosa contenente NaOH, che porta alla formazione di cianuro di sodio che può essere ricircolato al processo galvanico. Uno schema generalizzato di un'unità di trattamento AVR è riportato in Figura 5.33.

Figura 5.33

Schema di un'unità di acidificazione e volatilizzazione. Adattamento da: Technical Report, "Treatment of cyanide heap leaches and tailings", US.E.P.A. 530-R-94-037, NTIS 91394-201837, Sep. 1994.



Applicabilità

Si tratta di una tecnologia end-of-pipe per la rimozione, il recupero e il rutilizzo dei cianuri nel processo galvanico.

Tabella 5.25

Tabella di applicabilità del trattamento AVR; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO		BAGNI ACIDI AL SOLFATO		BAGNI AL CROMO (VI)		BAGNI AL CROMO (III)		
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME		BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO		BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO			BAGNI ALLO ZINCO ACIDO		LEGHE DI ZINCO			
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲			▲	◆	+	▲		
-	-	-	+	-	-	-	+	-	-			-	-	-	-		

Resa di rimozione

Tabella 5.26

Rese di rimozione del trattamento AVR; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻			NO ₃ ⁻
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O	N

Stadio di sviluppo

La tecnologia è matura e disponibile in commercio.

Residui prodotti

Non si formano prodotti secondari di ossidazione dei cianuri; inoltre, il cianuro viene recuperato e riutilizzato nel trattamento galvanico. Nel processo si formano fanghi contenenti metalli.

Affidabilità e manutenzione

Il grado di manutenzione dell'impianto deve essere elevato per evitare possibili fuoriuscite del gas HCN dalle vasche di reazione.

Applicabilità stand-alone

La tecnologia AVR deve essere associata a una unità di chiriflocculazione per la rimozione dei metalli dalla soluzione.

Vantaggi

Permette il recupero del cianuro in una forma che può essere direttamente riutilizzata nel processo galvanico.

Limiti di applicazione

- Il processo è più complesso dei trattamenti alternativi per i cianuri;
- sono necessari reattori perfettamente a tenuta per evitare la fuoriuscita del gas HCN.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Silva A.L., Costa R.A., Martins A.H., *Cyanide regeneration by AVR process using ion exchange polymeric resins – Technical Note*, Minerals Engineering 16 (2003), 555-557 Elsevier.

<http://www.sciencedirect.com>

Technical Report, *Treatment of cyanide heap leaches and tailings*, US.E.P.A. 530-R-94-037, NTIS 91394-201837, Sep. 1994.

<http://www.elaw.org>

Young C.A., Jordan T.S., *Cyanide remediation: current and past technologies*, in: *Proceedings of the 10th annual conference on hazardous waste research*, published by the Great Plains/ Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center (1995).

<http://www.engg.ksu.edu>

PATENTS

WO 9004655 "Cyanide recovery process"

US 5078977 "Cyanide recovery process"

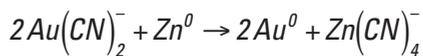
US 5254153 "Cyanide recycling process"

5.7 Precipitazione con metalli

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■

I cianuri possono essere rimossi per aggiunta di metalli o cationi metallici che promuovono la formazione di complessi metallo-cianuro, separabili per precipitazione.

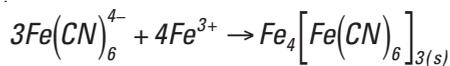
Nel processo Merrill-Crowe, sviluppato nel 1890 per il recupero dell'oro, viene ad esempio aggiunto zinco metallico alle soluzioni di cianuro d'oro per ottenere la precipitazione dell'oro:



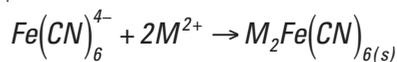
In questo caso, un complesso SAD contenente oro è scambiato in soluzione con un complesso WAD contenente zinco al fine di rendere la soluzione contenente cianuro più facilmente trattabile con altre tecniche. Il processo è stato condotto anche con alluminio, rame e ferro.

Un altro processo, impiegato per la prima volta nel 1909, prevede l'aggiunta di cationi Fe^{3+} e Fe^{2+} alle soluzioni di cianuro per la formazione dei rispettivi complessi SAD $Fe(CN)_6^{4-}$ e $Fe(CN)_6^{3-}$. Tali complessi risultano stabili, tuttavia l'insorgenza di fenomeni di degradazione dovuti a reazioni di foto-decomposizione può comprometterne la stabilità a lungo termine.

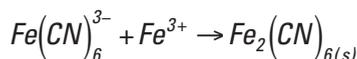
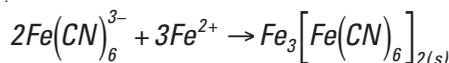
Sono stati sviluppati anche processi nei quali i complessi di CN precipitano come sali doppi. Gli ioni ferro-esa-cianuro precipitano ad esempio nella forma solida Blu di Prussia per aggiunta di cationi Fe^{3+} :



e possono essere precipitati anche come $Cu_2Fe(CN)_6$, $Ni_2Fe(CN)_6$ e $Zn_2Fe(CN)_6$ per aggiunta di Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} :



Allo stesso modo, gli anioni $Fe(CN)_6^{3-}$ possono essere rimossi per precipitazione come Blu di Prussia con Fe^{2+} o come Prussian Green con Fe^{3+} :



In altri processi di precipitazione, cationi Cu^+ e Ag^+ sono aggiunti in eccesso per formare i sali CuCN e AgCN dal cianuro libero in soluzione. I tiocianati reagiscono solo limitatamente con i metalli.

I complessi SAD e i precipitati formati nel trattamento con metalli sono stabili, ma è fondamentale operare in condizioni controllate di pH durante e dopo il processo, in modo da prevenire fenomeni di decomposizione e dissoluzione.

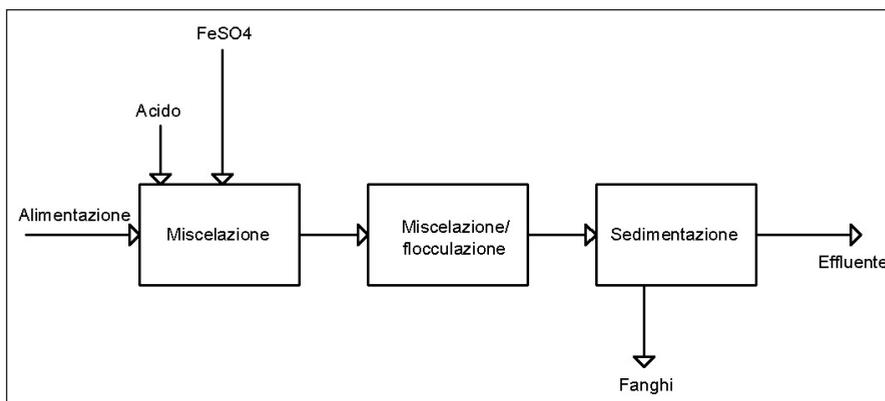
Il trattamento dei cianuri per precipitazione può essere condotto in modalità continua o discontinua e necessita di più fasi: una fase di miscelazione rapida dell'effluente con i reagenti di precipitazione, una fase di miscelazione lenta per favorire la formazione e l'aggregazione dei precipitati e una fase di sedimentazione per la separazione dei solidi.

Nel processo di precipitazione dei composti Fe-CN si utilizzano acidi o basi per la regolazione del pH al valore ottimale e un sale di Fe o di uno ione metallico per la formazione del complesso desiderato con il cianuro presente in soluzione.

In Figura 5.34 viene riportato schematicamente un processo continuo per la precipitazione del Blu di Prussia.

Figura 5.34

Schema generalizzato del processo di precipitazione con metalli. Adattamento da: Dzombak D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., "Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management", Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).



Applicabilità

Si tratta di una tecnologia end-of-pipe per la rimozione dei cianuri nella forma di complessi non recuperabili.

Tabella 5.27

Tabella di applicabilità del trattamento di precipitazione con metalli; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
										BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO	BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)				
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	LEGHE DI ZINCO									
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	◆	+	▲				
-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Resa di rimozione

Tabella 5.28

Rese di rimozione del trattamento di precipitazione con metalli; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE															
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻		
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	
														O	
														N	

Stadio di sviluppo

La tecnologia è matura ed stata implementata in full-scale.

Residui prodotti

Il processo genera un fango caratterizzato da un elevato contenuto di complessi metallo-cianuro.

Affidabilità e manutenzione

La tecnologia è semplice ed affidabile. La manutenzione è in genere limitata ad operazioni di pulizia.

Applicabilità stand-alone

Come altri sistemi di rimozione basati sulla precipitazione di composti insolubili, la separazione dei precipitati dalla soluzione richiede una unità di flocculazione e di sedimentazione a valle della sezione di precipitazione.

Vantaggi

Il processo è di semplice conduzione e non necessita di impiantistica particolarmente complessa.

Limiti di applicazione

L'aggiunta di metalli per l'abbattimento del cianuro libero determina un arricchimento del refluo di sostanze potenzialmente contaminanti.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006)

Young C.A., Jordan T.S., *Cyanide remediation: current and past technologies*, in: *Proceedings of the 10th annual conference on hazardous waste research*, published by the Great Plains/ Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center (1995).
<http://www.engg.ksu.edu>

5.8 Estrazione con solventi

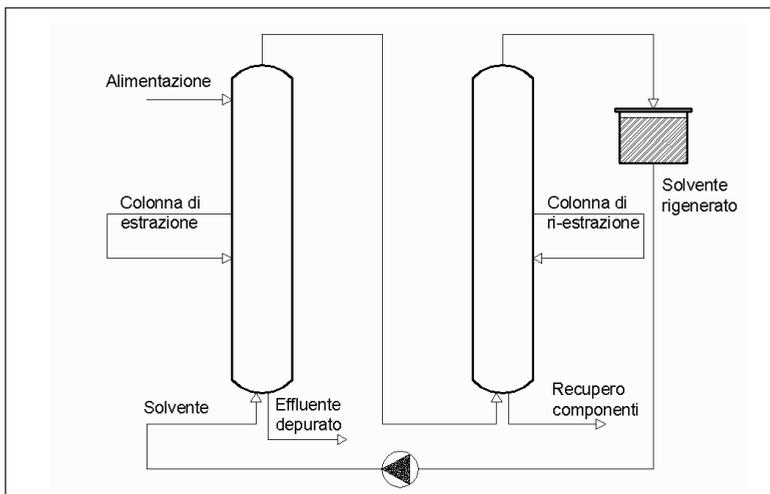
Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione metalli	▲

La rimozione di un contaminante mediante estrazione avviene ponendo a contatto la soluzione con un solvente immiscibile per il quale il contaminante possiede un'affinità più elevata rispetto alla soluzione di partenza. Al momento del contatto si assiste a un processo di trasferimento di massa del contaminante dalla soluzione da depurare al solvente.

Il processo implica successivamente la separazione del contaminante dal solvente in cui è stato trasferito per il reimpiego del solvente in un nuovo ciclo di estrazione.

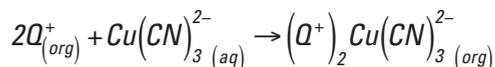
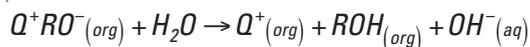
Uno schema generalizzato di un'unità di estrazione con solventi è riportato in Figura 5.35.

Figura 5.35
Schema di un'unità di estrazione con solventi. Adattamento da: Larmour-Ship, Buchalter E. et al., "Cyanide recovery by solvent extraction in a continuous pilot plant".
<http://www.nmat.ubc.ca>.



Rimozione dei cianuri

I solventi comunemente usati per l'estrazione di specie non-ioniche da soluzioni acquose, inclusi i complessi metallo-cianuro, sono costituiti da miscele di ammine quaternarie in acido debole. Largamente impiegati sono ad esempio gli estraenti Lix[®]7820 e Lix[®]7825 sviluppati dalla Henkel. Le reazioni del processo sono le seguenti:



dove ROH rappresenta il nonylphenol e Q⁺ è il catione dell'ammina quaternaria.

Effetto del pH sull'efficienza di estrazione

L'efficienza di estrazione dei cianuri, utilizzando l'ammina, varia in funzione del pH (rif. Tabella 5.29).

Tabella 5.29

Effetto del pH sull'efficienza di estrazione.

Concentrazione dell'estraente (% vol.)	pH	Efficienza di estrazione (%)					
		Cu	Fe	Ni	Zn	SCN ⁻	CN ⁻
10	9.5	83.6	100	100	100	79.3	77.2
	10.0	69.3	0.0	100	100	66.8	36.0
	10.5	49.6	16.4	100	100	63.7	--
20	9.5	99.1	100	100	100	95.3	--
	10.0	93.0	61.0	100	100	92.3	59.0
	10.5	81.7	0.0	100	100	88.4	--

Come si può notare, l'estrazione dei cianuri liberi e dei tiocianati è favorita da bassi valori del pH. L'efficienza di estrazione del complesso rame-cianuro aumenta al diminuire del pH ed è massima per valori di pH compresi nell'intervallo 9-10, a seconda della concentrazione dell'ammina estraente. Per ottenere un'estrazione praticamente quantitativa del rame-cianuro è sufficiente un singolo step di contatto a pH 9.5 e concentrazione di ammina del 20% vol.

Effetto della concentrazione dell'estrante

A titolo di esempio, in Tabella 5.30 sono state riportate le efficienze di estrazione dei due diversi estranti sviluppati dalla Henkel (<http://www.cognis.com>). Il primo è caratterizzato da un rapporto ammina/nonylphenol più elevato rispetto al secondo. Concentrazioni più elevate dell'estrante determinano migliori efficienze di estrazione.

Tabella 5.30
Effetto della concentrazione dell'estrante sull'efficienza di estrazione.

Estrante	Conc. (vol. %)	Efficienza di estrazione (%)					
		Cu	Fe	Ni	Zn	SCN ⁻	CN ⁻
Lix®7820	10	95.1	39.7	100	100	86.9	53.5
	15	99.9	87.9	100	100	100	55.4
	20	100	84.5	64.1	100	100	59.0
Lix®7825	10	69.3	0.0	100	100	74.9	36.0
	15	89.3	19.8	100	100	71.0	49.4
	20	97.6	63.8	100	100	92.3	59.1

Effetto della concentrazione del cianuro libero e dei tiocianati (SCN⁻)

L'effetto della concentrazione del cianuro libero è riportato in Tabella 5.31

Tabella 5.31
Effetto della concentrazione del cianuro libero sull'efficienza di estrazione.

[CN] (mg/l)	pH	Efficienza di estrazione (%)				
		Cu	Fe	Ni	Zn	SCN ⁻
400	9.0	99.8	100	100	100	99.5
	10.5	81.9	0.0	100	100	88.4
700	9.0	99.7	100	100	100	98.9
	10.5	66.5	0.0	100	100	78.7
1000	9.0	99.3	100	100	100	98.4
	10.5	64.0	0.0	100	100	77.6

L'effetto della concentrazione dei tiocianati (SCN^-) è riportato in Tabella 5.32.

Tabella 5.32

Effetto della concentrazione dei tiocianati sull'efficienza di estrazione.

[SCN^-] (mg/l)	pH	Efficienza di estrazione (%)				
		Cu	Fe	Ni	Zn	SCN^-
200	9.0	99.8	100	100	100	99.5
	10.5	81.9	0.0	100	100	31.6
500	9.0	99.6	100	100	100	88.5
	10.5	71.4	100	100	100	28.1
800	9.0	99.4	100	100	100	84.3
	10.5	59.7	0.0	100	100	29.5

Come si può notare, a $\text{pH} = 9$ la concentrazione dei cianuri liberi ha scarsa influenza sull'efficienza di estrazione dei complessi metallo-cianuro e dei tiocianati. A valori di pH più elevati, un incremento della concentrazione del cianuro libero determina una riduzione dell'efficienza di estrazione dei complessi rame-cianuro, ferro-cianuro e dei tiocianati.

Un aumento della concentrazione dei tiocianati ha un effetto limitato sull'efficienza di estrazione dei complessi metallo-cianuro a $\text{pH} = 9$; l'effetto è invece significativo quando il pH assume valori più elevati, in particolare per i complessi ferro-cianuro.

Applicabilità

Si tratta di una tecnologia end-of-pipe per la rimozione dei cianuri e dei metalli con recupero e riutilizzo nel processo galvanico.

Tabella 5.33

Tabella di applicabilità del trattamento di estrazione con solventi; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO		BAGNI ACIDI AL SOLFATO		BAGNI AL CROMO (VI)		BAGNI AL CROMO (III)		
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	+	-	+	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME		BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO		BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO		BAGNI ALLO ZINCO ACIDO			LEGHE DI ZINCO			
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲		▲	◆	+	▲			
+	-	-	+	+	+	-	+	-	-		-	-	-	-			

Resa di rimozione

Tabella 5.34

Rese di rimozione del trattamento di estrazione con solventi; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻			NO ₃ ⁻
N	N	N	N	A-O	M-O	O	O	N	N	N	N	N	N	N	M-A	N

Tabella 5.35

Rese di rimozione di cianuri e tiocianati del trattamento di estrazione con solventi

Cianuri	Resa di rimozione (%)
Cianuri liberi	55.0-60.0
Tiocianati	86.9-99.5

Stadio di sviluppo

La tecnologia è matura e disponibile in commercio.

Residui prodotti

Il processo non genera residui.

Affidabilità e manutenzione

La tecnologia è affidabile. La richiesta di manutenzione è piuttosto elevata, in particolare per la gestione delle soluzioni di estrazione.

Applicabilità stand-alone

Sono in genere previste ulteriori unità di trattamento a valle dell'unità di estrazione.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Davis M.R. Lycopodium Pty Ltd, *Recovery of Cu and CN⁻ by SX from solutions produced in leaching of Cu/Au from ores.*

<http://www.cognis.com>

Larmour-Ship, Buchalter E. et al., *Cyanide recovery by solvent extraction in a continuous pilot plant.*

Young C.A., Jordan T.S., *Cyanide remediation: current and past technologies*, in:

Proceedings of the 10th annual *conference on hazardous waste research*, published by the Great Plains/ Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center (1995).

<http://www.engg.ksu.edu>

PATENTS

US 6200545 "Cyanide recovery by solvent extraction".

SITI WEB

http://www.oztoxics.org/research/3000_hcb-web/library/gov_fed/appteck/pretreatment.html

<http://www.cognis.com>

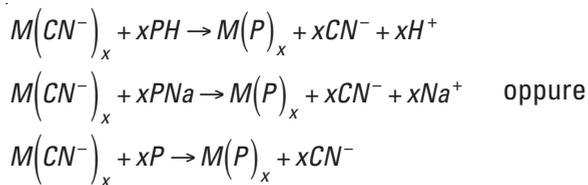
5.9 Estrazione con polimeri

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione metalli	▲

Reflui contenenti complessi metallo-cianuro forti (SAD) sono difficilmente trattabili con le tecnologie convenzionali. È possibile tuttavia procedere per fasi successive, separando preventivamente gli ioni cianuro CN^- dal metallo con l'impiego di polimeri solubili in acqua, per poi procedere alla separazione del cianuro libero – es. per ultrafiltrazione – e del metallo dal polimero.

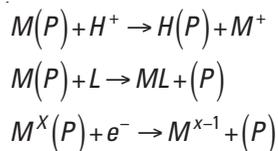
È noto che alcuni polimeri ad alto peso molecolare solubili in acqua, quali le polietilenimine, in determinate condizioni operative sono in grado di legare, consentendone il recupero, alcuni ioni metallici in soluzione.

Mediante l'uso di un polimero solubile appropriato è possibile provocare lo spostamento dello ione cianuro dal complesso alla soluzione:



dove M è lo ione metallico, PH (o PNa) è il polimero solubile in acqua o il suo sale sodico. Il complesso metallo-cianuro $M(CN^-)$ può possedere carica negativa o neutra.

Il complesso metallo-polimero formato può essere quindi separato dalla soluzione contenente i cianuri (ad esempio per ultrafiltrazione) e successivamente recuperati gli ioni metallici dal polimero. Le seguenti reazioni descrivono alcuni possibili meccanismi di recupero dello ione metallico:



dove M è lo ione metallico, (P) è il polimero solubile in acqua, L è un complessante competitivo.

Il processo avviene attraverso una prima fase di contatto tra la soluzione acquosa da depurare e una soluzione contenente il polimero – caratterizzato dalla presenza di gruppi funzionali contenenti S, N, O, in grado di legare i metalli appartenenti ai complessi metallo-cianuro e di formare il complesso polimero-metallo – condotta per un tempo sufficiente a separare i cianuri dai complessi metallo-cianuro e formare un complesso polimero-metallo solubile in acqua. Nella seconda fase di trattamento, la soluzione acquosa viene sottoposta a un processo a membrana per separare i cianuri, l'acqua e altri composti a basso peso molecolare dalla soluzione concentrata contenente i complessi polimero-metallo.

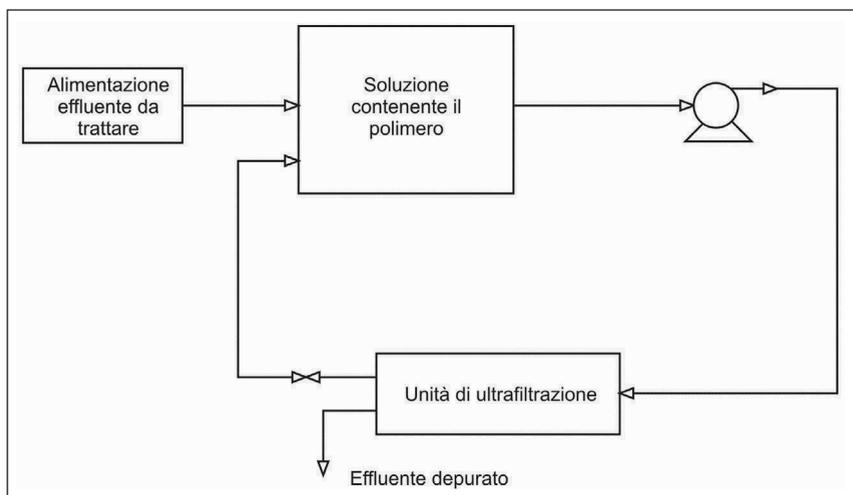
Un'ulteriore fase del processo prevede il contatto della soluzione concentrata con un acido, un agente riducente e un complessante, che in opportune condizioni di reazione determinano il rilascio dello ione metallico dal polimero e consentono in tal modo di rigenerare il polimero solubile. Talvolta è richiesto un ulteriore passaggio per la rimozione degli ioni metallici mediante un processo a membrana secondario.

Generalmente, la concentrazione del polimero solubile nella soluzione varia tra lo 0.001% e il 20% in peso; l'uso di concentrazioni maggiori può determinare sensibili riduzioni dei valori di flusso nella fase di ultrafiltrazione.

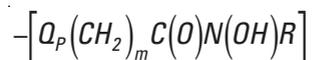
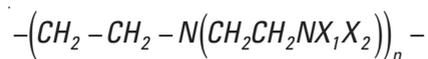
Uno schema generalizzato di un'unità di trattamento di estrazione con polimeri solubili in acqua è riportato in Figura 5.36.

Figura 5.36

Schema generalizzato di trattamento con polimeri solubili in acqua. Adattamento da: US 5643456 Patent "Process for the displacement of cyanide ions from metal-cyanide complexes".



La formulazione dei polimeri impiegati nel processo è selezionata tra diverse alternative:



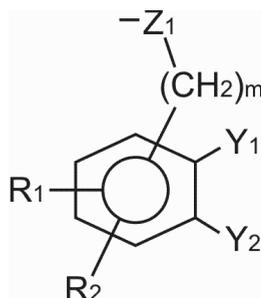
nella quale Q rappresenta il gruppo CO, R è selezionato tra H, alchili o arili;



dove X_1 , X_2 e X_3 in ciascuna unità del polimero rappresentano il gruppo raffigurato in Figura 5.37, nel quale Y_1 e Y_2 sono scelti tra OH e SH, Z_1 tra CH_2 , CO, SO_2 , PO_2 , R_1 e R_2 tra H, SO_3H , CO_2H , PO_3H_2 , alchili, amminoalchili, idrossialchili, sulfoalchili, carbossialchili.

Figura 5.37

Tratta da: US 5643456 Patent "Process for the displacement of cyanide ions from metal-cyanide complexes".



Tra i polimeri solubili in acqua impiegabili nel processo si ricordano le poli-alchilimmine trattate con acido diidrossibenzonico (formazione di un catecolato).

Applicabilità

Si tratta di una tecnologia impiegabile per la rimozione dei cianuri e dei metalli con possibilità di recupero di questi ultimi per il riutilizzo nel processo galvanico.

Tabella 5.36

Tabella di applicabilità del trattamento di estrazione con polimeri solubili in acqua; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
											BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO	BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)			
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	+	-	+	-
NICHELATURA			RAMATURA				ZINCATURA										
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	LEGHE DI ZINCO									
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	◆	+	▲	◆	+	▲		
+	-	-	+	+	+	-	+	+	+		+	+	-	-	+		

Resa di rimozione

Tabella 5.37

Rese di rimozione del trattamento di estrazione con polimeri solubili in acqua; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
N	O	O	O	O	O	O	O	N	N	N	N	N	N	N	O	N

Stadio di sviluppo

La tecnologia è emergente; in letteratura non sono presenti riferimenti ad applicazioni industriali.

Residui prodotti

La soluzione finale ottenuta contiene il polimero caricato con i contaminanti rimossi dall'effluente; se non riutilizzabile può risultare un residuo pericoloso che necessita di adeguato smaltimento.

Applicabilità stand-alone

Il processo prevede un'unità di contatto della soluzione contenente i complessi metallo-cianuro e il polimero con un agente complessante per il rilascio degli ioni metallici. Un'unità a membrana viene in genere utilizzata per il recupero degli ioni metallici rilasciati.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Strathmann, "*Selective Removal of Heavy Metal Ions from Aquous Solutions by Diafiltration of Macromolecular Complexes*", Separation Science & Technologies, **15** (1980), n. 4, 1135-1152.

PATENTS

US 5643456 "Process for the displacement of cyanide ions from metal-cyanide complexes".

5.10 Metodi ossidativi

5.10.1 Ossidazione catalitica

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■

La rimozione dei cianuri dalle acque reflue può essere condotta per decomposizione di questi ultimi a CO_2 e N_2 mediante un processo di ossidazione.

Nell'ossidazione catalitica, la formazione dell'agente ossidante – e quindi l'efficienza del processo di ossidazione – viene favorita dalla presenza di un catalizzatore. I catalizzatori usati nei processi di ozonizzazione sono ad esempio Ni, Co e sistemi misti Ni-Co supportati su allumina.

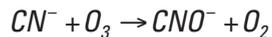
I risultati di alcune sperimentazioni [Udrea] indicano che la presenza del catalizzatore determina un aumento significativo della velocità di reazione nel processo di ozonizzazione dei SCN^- (tiocianati). L'allumina pura non mostra attività catalitica significativa nella conversione di SCN^- , assumendo soltanto il ruolo di supporto per una distribuzione ottimale della fase attiva. A prescindere dal tipo di componente attivo (NiO , Co_3O_4) i catalizzatori ad un unico elemento possiedono attività catalitica inferiore a quella del sistema misto $\text{NiO-Co}_3\text{O}_4$. Questo comportamento può essere attribuito all'interazione degli ossidi metallici con la superficie dell'allumina o alla formazione di nuovi siti attivi sulla superficie del catalizzatore.

L'ossidazione di SCN^- con ozono ha luogo in due fasi:

– ossidazione dei tiocianati a cianuri con formazione di acido solforico



– l'ossidazione dei cianuri a cianati



L'analisi quantitativa degli ioni solfato rivela che tutto lo zolfo contenuto nei tiocianati si converte a solfato.

La più alta conversione osservata nel processo di ozonizzazione catalitica può essere attribuita all'interazione ozono-catalizzatore. È noto, infatti, che i radicali ossidrilici vengono generati dall'ozono in soluzione acquosa alcalina; come risultato dell'ambiente fortemente acido che viene a determinarsi nel corso della reazione per formazione di acido solforico (rif. reaz. 1 e 2), si può assumere che a $\text{pH} = 3$ e in assenza di catalizzatore il processo di ossidazione

possa aver quindi luogo soltanto per attacco diretto degli ioni SCN^- da parte delle molecole di ozono. In assenza del catalizzatore, il processo di ozonizzazione subisce un rallentamento dopo il primo stadio di formazione dei cianuri; la maggiore efficienza del processo catalitico può essere attribuita alla generazione dei radicali ossidrilici da parte dell'ozono che interagisce con le molecole d'acqua. Si può notare, inoltre, che in presenza del catalizzatore il consumo di ozono è inferiore a quello del processo non catalizzato.

I risultati sperimentali mostrano anche un fenomeno di competizione tra SCN^- e CN^- per l'adsorbimento sui siti attivi del catalizzatore.

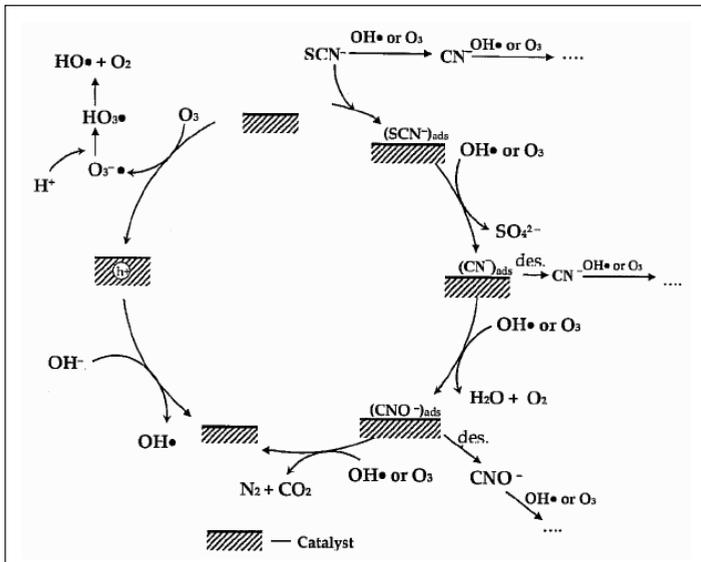
La rimozione dei cianuri segue una cinetica di ordine zero, tipica di processi di catalisi eterogenea caratterizzati da un forte adsorbimento dei reagenti.

Il tipo di componente attivo dei sistemi catalitici ha un'influenza sostanziale nel processo di adsorbimento. Confrontando la capacità di adsorbimento dei sistemi catalitici si registra che per due diversi valori di pH della soluzione acquosa il massimo valore di adsorbimento si ottiene per il sistema a due ossidi ($5\text{Ni}5\text{Co}$).

L'ozonizzazione catalitica degli ioni SCN^- avviene secondo un meccanismo che prevede l'adsorbimento competitivo degli ioni SCN^- e CN^- sulla superficie del catalizzatore, come schematizzato in Figura 5.38.

Figura 5.38

Meccanismo di ossidazione degli ioni SCN^- e CN^- . Tratto da: Udrea I., Avramescu S., "Catalytic oxidation of SCN^- and CN^- ions from aqueous solutions", *Environmental Technology* 25 (2004), 1131-1141.



Un altro processo di rimozione dei cianuri mediante ossidazione catalitica in fase eterogenea fa uso di perossido di idrogeno come agente ossidante e di pomici impregnate con rame con funzione di catalizzatore. Per ottenere risultati soddisfacenti del processo ossidativo è necessaria la simultanea presenza del rame – che agisce da catalizzatore – e del perossido di idrogeno: né l'impiego di pomici impregnate con Cu^+ in assenza H_2O_2 , né l'impiego di pomici non impregnate e di H_2O_2 si sono infatti dimostrati efficaci nella rimozione dei cianuri.

I risultati delle prove sperimentali indicano che:

- la resa di rimozione dei cianuri unicamente per adsorbimento, sia su pomici pure che impregnate, non supera il 20% in 24 ore;
- nei processi di adsorbimento l'impregnazione delle pomici con rame aumenta lievemente la velocità di rimozione e la quantità di cianuro rimosso;
- l'uso del perossido di idrogeno nel processo di ossidazione non catalizzata porta ad una resa di rimozione dei cianuri non superiore al 43%;
- l'azione congiunta del perossido di idrogeno e delle pomici impregnate porta ad un incremento significativo (fino al 90%) della resa di rimozione dei cianuri;
- il grado di rimozione dei cianuri risulta maggiore nelle prove condotte a $\text{pH} = 8$ rispetto a quelle condotte a $\text{pH} = 11$.

Questi risultati indicano che l'impregnazione delle pomici con rame determina la degradazione catalitica dei cianuri e ne favorisce la rimozione a livelli interessanti dal punto di vista applicativo.

I catalizzatori di rame in fase omogenea generalmente incrementano la velocità di degradazione dei cianuri in modo significativo. Tuttavia, poichè la concentrazione richiesta di Cu^+ in soluzione è di 30-50 mg/l, l'utilizzo di rame solubile può determinare problemi di contaminazione dell'effluente a valle del processo. Per questo motivo il catalizzatore è preferibilmente utilizzato in fase eterogenea.

Applicabilità

La tecnologia è applicabile come unità di trattamento end-of-pipe per la rimozione dei cianuri.

Tabella 5.38

Tabella di applicabilità del trattamento di ossidazione catalitica; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA			CROMATURA					
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO	BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)					
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	LEGHE DI ZINCO								
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	◆	+	▲				
-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-			

Resa di rimozione

Tabella 5.39

Rese di rimozione del trattamento di ossidazione catalitica; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O	N

Tabella 5.40
Rese di rimozione dei cianuri del trattamento di ossidazione catalitica

Cianuri	Percentuale di abbattimento
Complessi Fe-CN (lab)	99.2-99.4

Stadio di sviluppo

Si tratta di una tecnologia emergente, sperimentata solo in scala di laboratorio e pilota.

Residui prodotti

Il processo non genera residui; il catalizzatore si autorigenera.

Affidabilità e manutenzione

La manutenzione è limitata alle operazioni ordinarie. Il catalizzatore, autorigenerante, non necessita di sostituzione.

Applicabilità stand-alone

Sono necessarie delle unità aggiuntive per la separazione del catalizzatore dall'effluente trattato.

Vantaggi

- Il processo può essere condotto vantaggiosamente in condizioni di temperatura ambiente e di pressione atmosferica;
- si può raggiungere elevata selettività nei confronti di prodotti di ossidazione completa;
- è possibile il controllo dell'attività e della selettività agendo sul pH della soluzione;
- il set-up impiantistico è semplice.

Limiti di applicazione

L'aggiunta di ioni metallici solubili nel processo condotto in catalisi omogenea introduce una fonte di contaminazione aggiuntiva e può creare problemi

a valle del processo; per questo motivo la catalisi eterogenea e l'impiego di supporti leggeri ed economici come la pomice possono rappresentare una valida soluzione.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Alicilar A., Komurcu M., Guru M., *The removal of cyanides from water by catalytic air oxidation in a fixed bed reactor*, Chemical Engineering and Processing 41 (2002), 525-529.
<http://www.sciencedirect.com>

Kitis M., Karakaya E., Yigit N.O., Civelekoglu G., Akcil A., *Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide*, Water Research 39 (2005), 1652-1662.
<http://www.sciencedirect.com>

Stoyanova M., Christoskova S., Georgieva M., *Aqueous phase catalytic oxidation of cyanides over iron-modified cobalt oxide system*, Applied Catalysis A: General 274 (2004), 133-138 Elsevier.
<http://www.sciencedirect.com>

Udrea I., Avramescu S., *Catalytic oxidation of SCN⁻ and CN⁻ ions from aqueous solutions*, Environmental Technology 25 (2004), 1131-1141.
<http://www.ingentaconnect.com>

PATENTS

US 5635078 "Rejuvenated catalytic oxidation of waste water, particularly for removal of cyanide and sulfur compounds".

US 5360552 "Removal of cyanide, sulfides and thiosulfate from ammonia-containing wastewater by catalytic oxidation".

5.10.2 Clorazione alcalina

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione composti organici	✦

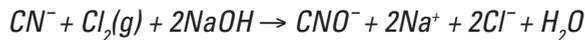
La clorazione in condizioni alcaline è la tecnica più diffusamente impiegata per la distruzione di alcuni composti organici, dei cianuri liberi e di alcuni complessi deboli metallo-cianuro.

Rimozione dei cianuri

Il processo si basa sull'ossidazione dei CN^- e di alcuni complessi WAD (es. cianuri di Cu, Cd, Ni) prima a cianati (CNO^-) e successivamente a CO_2 e N_2 . Come agenti ossidanti possono essere utilizzati cloro gassoso o ipoclorito (ClO^-); la regolazione del pH ad un valore non inferiore a 9.5 è condotta per aggiunta di NaOH o CaO.

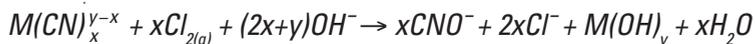
CLORAZIONE CON CLORO GASSOSO (Cl_2)

Con l'utilizzo del cloro gassoso, il processo avviene secondo la reazione:



Poiché la reazione procede con rese significative solamente in condizioni alcaline è necessario un accurato controllo del valore del pH, che deve essere mantenuto al di sopra di 10 per aggiunta degli alcali al fine di evitare la formazione del cloruro di cianogeno ($CNCl$) o di HCN gassoso.

L'ossidazione dei cianuri a cianati è un processo rapido; la reazione in genere richiede un tempo di 15-30 minuti e un rapporto molare Cl^-/CN^- pari a 3. Il cloro gassoso reagisce anche con i tiocianati (SCN^-) e i complessi deboli metallo-cianuro ($M(CN)_x^{y-x}$) con produzione di cianato:



dove M rappresenta il metallo.

A causa dell'elevato valore del pH di reazione si ha la precipitazione di idrossidi e solfati metallici; tuttavia, soltanto i WAD reagiscono secondo la reazione indicata, mentre i SAD restano inalterati.

La demolizione completa dei cianuri si ottiene abbassando il pH della soluzione al valore 9 dopo la formazione del cianato e utilizzando un eccesso di cloro. Questo secondo processo ha luogo secondo la reazione:



Se la specie ad essere ossidata è un complesso metallo-cianuro, il metallo liberato determina la precipitazione di un idrossido nelle condizioni alcaline in cui avviene la reazione.

Il trattamento dei tiocianati si attua in un range di pH compreso tra 10 e 11.5 secondo la reazione:

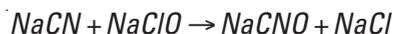


La clorazione alcalina dei cianuri liberi e dei WAD può essere condotta con un processo a singolo o doppio stadio, in modo continuo o discontinuo. Nel processo a doppio stadio, con il primo si effettua l'ossidazione dei cianuri a cianati e con il secondo si completa l'ossidazione a CO₂ e N₂. I cianati possono anche essere idrolizzati a CO₂ e NH₃ conducendo la reazione a valori di pH compresi nell'intervallo 7-8; il processo in questo caso implica una minore richiesta di cloro.

Per il trattamento di alcuni WAD e dei complessi metallo-cianuri forti, sono state implementate alcune modifiche del processo che prevedono l'aumento della temperatura e del tempo di residenza nella vasca di reazione (vedasi il capitolo relativo alla clorazione alcalina ad alta temperatura nella sezione dedicata ai metodi termici).

CLORAZIONE CON SODIO IPOCLORITO (NaClO)

La configurazione tradizionale del processo di clorazione con ipoclorito di sodio prevede due stadi distinti: nel primo si ha l'aggiunta di una base nella vasca di reazione, ad es. NaOH, in modo da garantire un valore costante di pH pari ad 11-11.5; la reazione che governa la prima fase del processo è la seguente:

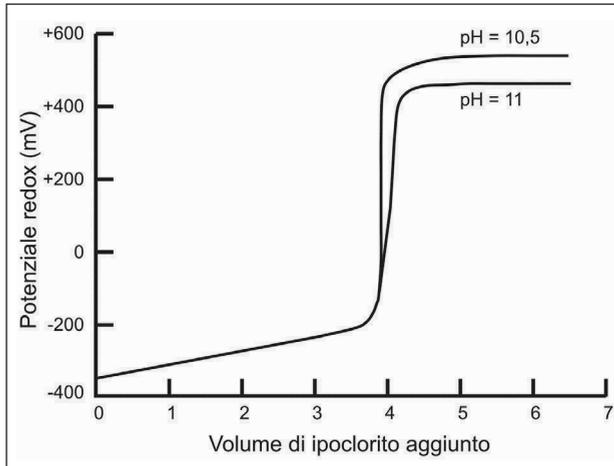


Le operazioni di controllo del primo stadio del processo prevedono la regolazione del pH con NaOH e del potenziale redox (ORP) con l'agente ossidante. Il sistema prevede l'aggiunta di NaOH ogni qualvolta il pH scende al di sotto del

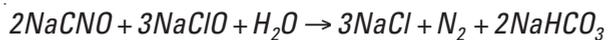
valore 11 e l'aggiunta di ossidante quando il valore del potenziale redox della soluzione scende al di sotto di +450 mV (Figura 5.39).

Figura 5.39

Curva di ossidazione del cianuro nel primo stadio. Adattamento da: http://content.honeywell.com/sensing/control/MC/analytical/AppNotes/pHap_cyanide.stm.



Nel secondo stadio ha luogo la reazione di decomposizione del cianato a carbonato e azoto molecolare; l'effluente viene neutralizzato a pH pari a 8.5 mediante aggiunta di acido solforico per favorire il completamento delle reazioni di ossidazione e per soddisfare i limiti di pH imposti dalla normativa per lo scarico. L'ipoclorito NaClO provvede all'ossidazione del cianato a carbonato e azoto molecolare, secondo la reazione indicata:



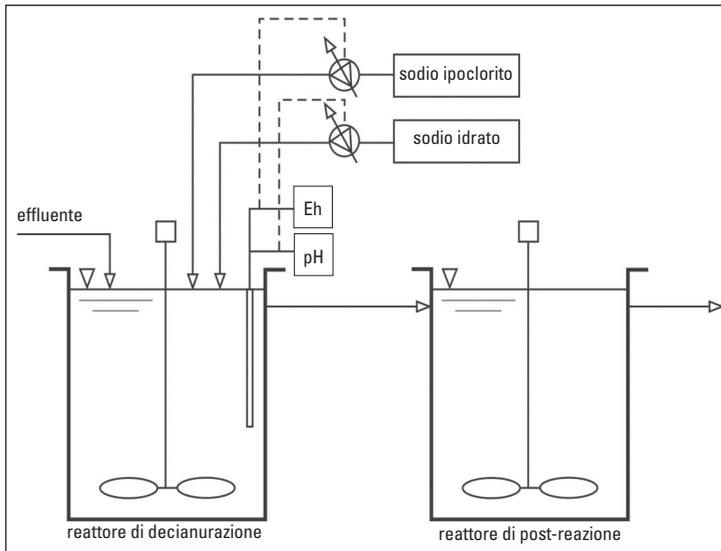
La regolazione del potenziale redox nel secondo stadio è molto simile a quella del primo stadio, eccetto che il valore di set-point è pari a +600 mV.

Uno schema generalizzato di un'unità di clorazione alcalina è riportato in Figura 5.40.

Figura 5.40

Schema di un'unità di clorazione alcalina. Adattamento da:

http://content.honeywell.com/sensing/control/M-C/analytical/AppNotes/pHap_cyanide.stm.



I parametri critici di progetto per l'implementazione del processo di clorazione alcalina includono il rapporto Cl^-/CN^- , il pH di reazione e il tempo di residenza.

Applicabilità

Si tratta di una tecnologia di trattamento end-of-pipe per la rimozione di alcuni composti organici e dei cianuri dagli effluenti. Il metodo è appropriato per il trattamento di effluenti caratterizzati da concentrazioni massime di cianuro pari a 5'000 mg/l quando impiegata in modalità discontinua; in modalità continua è possibile trattare effluenti con concentrazioni fino a 1'000 mg/l, con efficienze di trattamento ottimali per concentrazioni di cianuro inferiori a 100 mg/l e portate di influente minori di 25 m³/h.

La tecnologia non è adatta per il trattamento di effluenti contenenti complessi metallo-cianuro forti come i ferro o ferri-cianuri o alte concentrazioni di tiocianati (SCN^-). Inoltre, l'efficienza più elevata si ottiene per influenti con concentrazione di solidi sospesi < 100 mg/l, di solidi totali disciolti < 1'000 mg/l e valori di pH compresi tra 9 e 13.

Tabella 5.41

Tabella di applicabilità del trattamento di clorazione alcalina; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA			CROMATURA					
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO	BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)					
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	LEGHE DI ZINCO									
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	◆	+	▲				
-	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-			

Resa di rimozione

Tabella 5.42

Rese di rimozione del trattamento di clorazione alcalina; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O	B-A

Tabella 5.43

Rese di rimozione dei cianuri del trattamento di clorazione alcalina

Cianuri	Percentuale di abbattimento
Cianuri liberi	90
Complessi deboli WAD	96

Stadio di sviluppo

La tecnologia è matura e commercialmente disponibile da oltre 35 anni. Numerose sono le applicazioni industriali sia per il trattamento degli effluenti liquidi dell'industria galvanica sia nell'industria estrattiva dei metalli preziosi.

Residui prodotti

Quando l'influenza contiene notevoli quantità di complessi metallo-cianuro deboli, oppure di metalli in altre forme, si generano fanghi di idrossidi metallici. Uno dei problemi più rilevanti della clorazione alcalina consiste nella presenza nell'effluente di cloro residuo (che viene dosato in eccesso rispetto alle quantità stechiometriche), che deve essere rimosso.

Costi

La scelta tra i due metodi di clorazione si basa su considerazioni di sicurezza e valutazioni economiche. I costi di esercizio per la clorazione con Cl_2 risultano sensibilmente inferiori (meno della metà) di quelli relativi all'impiego di NaClO ; è tuttavia necessario un investimento più elevato a causa della maggiore complessità dell'impianto.

Affidabilità e manutenzione

La tecnologia è affidabile. Il livello di manutenzione richiesta è generalmente elevato.

Applicabilità stand-alone

La tecnologia è dedicata all'abbattimento dei cianuri; deve essere integrata in una linea di depurazione che preveda una unità di rimozione dei metalli.

Vantaggi

- È una tecnologia consolidata che costituisce il metodo convenzionale di trattamento dei cianuri nell'industria galvanica ed ha disponibilità immediata;
- il processo determina anche la disinfezione dell'effluente.

Limiti di applicazione

- Il processo richiede un eccesso di reagente (Cl_2) che deve essere rimosso dall'effluente prima dell'emissione in ambiente;
- i composti organici presenti nell'effluente possono originare composti organo-clorurati tossici;
- i composti più stabili metallo-cianuro, in particolare ferro- e ferri-cianuri, non vengono rimossi se non con rese trascurabili;
- la velocità di reazione per i complessi con Cu, Ni e metalli preziosi è bassa ed è necessario operare in largo eccesso di cloro.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

Sinbuathang N., Kongseri B., Plungklang P., Khun-anoke R., *Cyanide Removal from Laboratory hypochlorite and calcium hypochlorite*, Kasetsart J. (nat. Sci.) 34 (2000), 74-78.

<https://pindex.ku.ac.th>

Young C.A., Jordan T.S. *Cyanide remediation: current and past technologies*, in: *Proceedings of the 10th annual conference on hazardous waste research*, published by the Great Plains/ Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center (1995).
<http://www.engg.ksu.edu>

PATENTS

US 4176060 "Process for soluble cyanide removal from wastewater streams".

SITI WEB

<http://www.nmfrc.org/bluebook/sec623.htm>

5.10.3 Ozonizzazione

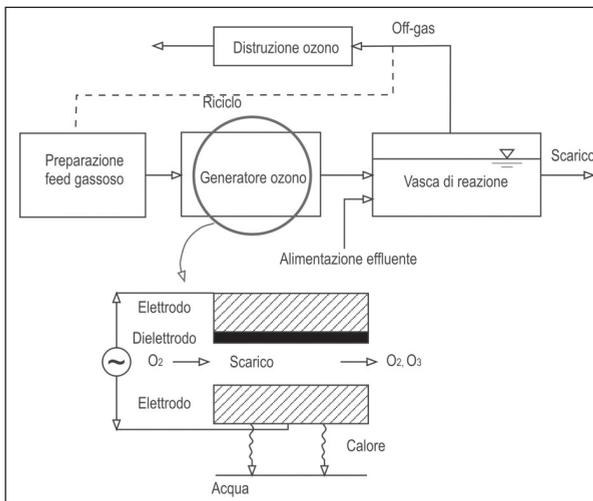
Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione composti organici	✦

L'ozono è un gas chimicamente instabile che si decompone rapidamente dopo la generazione. Per questo motivo, nelle diverse applicazioni in cui viene sfruttato il suo forte potere ossidante è necessaria la sua produzione in situ.

La generazione di ozono avviene per passaggio di un flusso di aria secca o di ossigeno puro attraverso un sistema di elettrodi ad elevato voltaggio, che producono un effetto corona in grado di dissociare le molecole di ossigeno producendo radicali liberi che, a loro volta, formano ozono per reazione con l'ossigeno. La produzione di ozono mediante l'utilizzo di ossigeno puro richiede generatori di dimensioni limitate rispetto ai sistemi che fanno uso di aria. L'efficienza dei generatori è in genere modesta, in quanto gran parte dell'energia assorbita viene persa sotto forma di calore.

L'efficienza di trasferimento dell'ozono al reattore dipende dalle caratteristiche dell'effluente da trattare, dal pH, dalla cinetica di reazione dell'ozono con i vari contaminanti presenti e dalla temperatura. Uno schema generalizzato di un'unità di ozonizzazione è riportato in Figura 5.41.

Figura 5.41
 Schema di un'unità di ozonizzazione. Adattamento da: Buitrago C., Centi G., Lodolo A., Miertus S., "Compendium of waste water treatment and water purification technologies", ICS-UNIDO, Trieste, 2002.

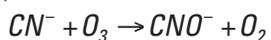


Rimozione dei cianuri

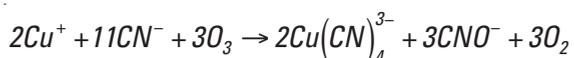
Per l'abbattimento dei cianuri, i parametri critici di conduzione del processo sono il rapporto O_3/CN^- , il pH e il tempo di reazione. L'efficienza di rimozione risulta interessante operando in condizioni di elevate concentrazioni di ozono e favorendo la formazione di bolle di piccole dimensioni, che assicurano una resa maggiore a parità di volume di gas introdotto.

L'ossidazione dei cianuri liberi o dei complessi metallo-cianuro deboli di Cd, Cu, Ni, Ag e Zn (WAD) mediante ozonizzazione richiede condizioni alcaline (pH 9-11). Il processo avviene in due fasi distinte: nella prima i cianuri vengono ossidati a cianati, nella seconda i cianati idrolizzano generando bicarbonato e azoto.

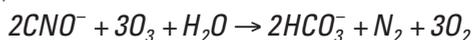
La prima fase di ossidazione dei cianuri ha luogo in 10-15 minuti, in condizioni di eccesso di ozono e in ambiente alcalino con valori di pH nell'intervallo 9-10, secondo la reazione:



L'eventuale presenza di ioni rame favorisce l'ossidazione dei cianuri secondo la reazione:



La seconda fase di idrolisi dei cianati ha luogo in condizioni di eccesso di ozono; il cianato è idrolizzato a bicarbonato e azoto gassoso secondo la reazione:



Questa seconda reazione avviene molto più lentamente di quella che regola la formazione del cianato e solitamente è condotta a valori di valori pH compresi tra 10 e 12, intervallo entro il quale la velocità di reazione è pressoché costante. L'impiego della radiazione ultravioletta per favorire la formazione di radicali e la presenza di rame determinano invece un aumento della velocità di idrolisi.

Variazioni limitate della temperatura non influenzano sensibilmente la velocità del processo.

Per il trattamento dei complessi forti, ovvero quelli contenenti Fe e Co, il processo richiede opportune modifiche delle condizioni operative, tra le quali l'aumento del tempo di esposizione alla radiazione ultravioletta.

I tiocianati sono ossidati direttamente dall'ozono in condizioni di $pH > 11$: il tiocianato SCN^- reagisce prima con l'ozono con formazione CN^- e SO_4^{2-} ; successivamente il cianuro libero CN^- viene ossidato a cianato CNO^- .

Applicabilità

Si tratta di una tecnologia end-of-pipe per la rimozione dei cianuri e dei composti organici.

Tabella 5.44

Tabella di applicabilità del trattamento di ozonizzazione; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO	BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)					
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	LEGHE DI ZINCO				
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	▲	◆	+	▲			
-	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-		

Resa di rimozione

Tabella 5.45

Rese di rimozione del trattamento di ozonizzazione; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O	O

Stadio di sviluppo

La tecnologia è matura e commercialmente disponibile, anche se le applicazioni full-scale sono limitate.

Residui prodotti

Durante il processo si possono generare dei fanghi di idrossidi metallici quando la concentrazione dei complessi metallo-cianuro deboli nell'effluente è elevata.

Costi

I costi di investimento dipendono in larga misura dal tipo di generatore di ozono utilizzato e possono variare anche del 50% a seconda della soluzione adottata. I costi di esercizio dipendono principalmente dall'energia elettrica utilizzata per la produzione dell'ozono.

Affidabilità e manutenzione

Le operazioni di manutenzione sono complesse.

Applicabilità stand-alone

L'utilizzo di ozono richiede un'unità complementare di generazione in situ dell'agente ossidante. La presenza di cianati nella corrente in uscita può richiedere ulteriori unità di trattamento.

Vantaggi

- L'ozono è generato in situ, l'utilizzo è immediato e non è necessario pertanto prevederne lo stoccaggio;
- l'ozono è un ossidante molto forte, reagisce con una grande quantità di composti organici e inorganici e può quindi determinare l'abbattimento di più contaminanti presenti nel refluo;
- l'ossidazione non genera composti tossici;
- il tempo di reazione è breve se la miscelazione è accurata;
- a parità di resa di rimozione il rapporto ossidante/contaminante è inferiore rispetto a quello richiesto da altri ossidanti;
- il controllo della temperatura e del pH è meno critico rispetto a quanto richiesto da altri processi di ossidazione.

Limiti di applicazione

- Rispetto all'impiego di altri ossidanti i costi di investimento sono superiori, per la necessità di generazione in situ dell'ozono;
- l'ozono è molto reattivo e richiede pertanto materiali resistenti alla corrosione;
- l'ozono ad elevate concentrazioni è tossico.

BIBLIOGRAFIA

Buitrago C., Centi G., Lodolo A., Miertus S., *Compendium of waste water treatment and water purification technologies*, ICS-UNIDO, Trieste, 2002.

Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Harry M. Freeman Editor, 2nd Edition, McGraw Hill, U.S.A. (1988).

PATENTS

US 6264847 "Method of processing cyanide ions by ozone".

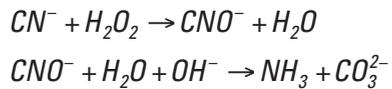
SITI WEB

<http://www.nmfr.org/bluebook/sec623.htm>

5.10.4 Trattamento con perossido di idrogeno

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■

Il perossido di idrogeno (H_2O_2) costituisce un altro efficace ossidante per il trattamento del cianuro libero e dei complessi metallo-cianuro deboli WAD. Sebbene H_2O_2 sia un ossidante più debole dell'ozono, i cianuri possono essere convertiti completamente ad ammoniaca e carbonati in condizioni alcaline, secondo le reazioni seguenti:

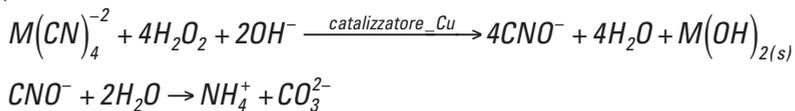


Il pH ottimale per la prima delle due reazioni è compreso nell'intervallo 9.5-10.5; la seconda reazione è invece molto lenta in condizioni alcaline. La velocità della reazione di ossidazione dipende anche dalla concentrazione di H_2O_2 in eccesso, dalla concentrazione dei cianuri e dalla temperatura.

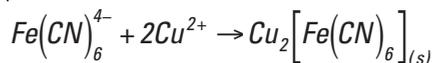
È possibile incrementare la velocità di reazione con l'impiego di un catalizzatore metallico come il rame, il quale reagisce con l'ammoniaca sviluppata nella reazione di decomposizione per formare un complesso tetra-amminico non reattivo.

Il processo di ossidazione con H_2O_2 catalizzato con rame è comunemente impiegato nell'industria estrattiva.

La demolizione dei complessi metallo-cianuro avviene secondo le reazioni:

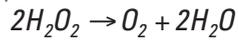


dove M rappresenta un catione metallico come rame o zinco, il simbolo (s) indica la fase solida. Il rame, che è aggiunto come catalizzatore o è già presente nell'effluente nella forma $Cu(CN)_2^{-}$, può reagire con i complessi forti $Fe(CN)_6^{4-}$ per formare un complesso bi-metallico insolubile secondo la reazione:



Come catalizzatore, si può impiegare solfato di rame penta-idrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) fino ad ottenere una concentrazione di rame pari al 10-20% di quella dei WAD in soluzione.

La quantità necessaria di H_2O_2 per l'ossidazione completa dei cianuri può variare tra il 200 e il 450% di quella richiesta dalla stechiometria della reazione. Questa quantità supplementare di perossido di idrogeno può indicare da un lato la presenza di altre sostanze ossidabili nell'effluente da trattare che competono con i cianuri, dall'altro la perdita di capacità ossidante per decomposizione di H_2O_2 in ossigeno ed acqua:

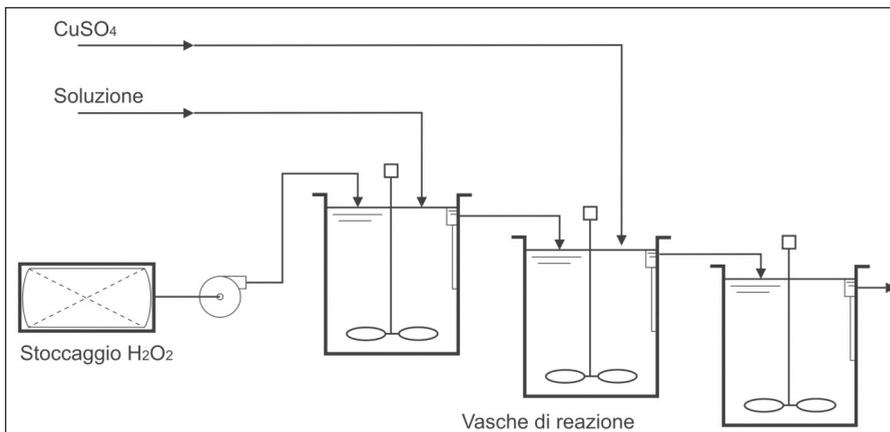


Per ridurre le perdite dovute alla decomposizione del perossido si aggiungono in genere degli stabilizzatori come silice e acido solforico che formano acido perossimonosolforico (acido di Caro).

Uno schema generalizzato di un impianto di trattamento con perossido di idrogeno è riportato in Figura 5.42.

Figura 5.42

Schema generalizzato del processo di ossidazione con perossido di idrogeno. Adattamento da: Dzombak D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., "Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management", Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).



Applicabilità

Il processo rappresenta un tipo di trattamento end-of-pipe applicabile alla rimozione dei cianuri liberi e dei complessi deboli metallo-cianuro.

Tabella 5.46

Tabella di applicabilità del trattamento con perossido d'idrogeno; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA			CROMATURA					
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO	BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)					
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	LEGHE DI ZINCO									
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	◆	+	▲				
-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-			

Resa di rimozione

Tabella 5.47

Rese di rimozione del trattamento con perossido d'idrogeno; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE															
CROMO		METALLI						ANIONI					CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O	N

Stadio di sviluppo

La tecnologia è matura e commercialmente disponibile.

Residui prodotti

Durante il processo si possono generare dei fanghi di idrossidi metallici nel caso in cui la concentrazione dei complessi metallo-cianuro deboli nell'effluente trattato sia elevata.

Applicabilità stand-alone

Il trattamento con H_2O_2 non ha effetto sui tiocianati e sui prodotti di reazione quali NH_3 e nitrati, che devono essere pertanto rimossi con altre unità di trattamento.

Nell'effluente dell'unità di trattamento sono presenti cianati la cui rimozione richiede trattamenti supplementari.

Vantaggi

- A differenza di altri metodi, non determina un incremento di salinità dell'effluente;
- H_2O_2 è più economico, più facile da manipolare e da stoccare di altri ossidanti.

Limiti di applicazione

- Il processo, pur efficace per l'ossidazione della maggior parte dei WAD, non ha effetto su tiocianati e SAD;
- l'utilizzo di perossido di idrogeno può ostacolare il processo di flocculazione dei fanghi e determinare problemi nella fase di sedimentazione;
- è necessario un sistema di aspirazione dei vapori collegato al reattore;

BIBLIOGRAFIA

Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

PATENTS

EP 0398234 "Improved process for the removal of cyanide from wastewater".

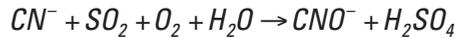
US 4966715 "Process for the removal of cyanide from wastewater".

5.10.5 Trattamento con anidride solforosa (processo INCO)

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■

Il processo utilizza O_2 (aria) e SO_2 per l'ossidazione del cianuro libero e dei complessi metallo-cianuro deboli, in presenza di un catalizzatore di rame.

Le reazioni del processo sono simili a quelle dell'ossidazione con cloro o perossido di idrogeno, poiché anche in questo caso il prodotto dell'ossidazione è lo ione cianato (CNO^-):



Anche i complessi metallo-cianuro deboli vengono demoliti, con precipitazione degli idrossidi dei metalli corrispondenti (es. rame, nichel, zinco) e di complessi ricombinati insolubili di cianuro (es. $Cu_2Fe(CN)_6$) in un intervallo di pH 8-10.

Nelle normali condizioni di reazione, il tiocianato viene invece solo parzialmente ossidato (10-20%) secondo la reazione:



Per neutralizzare l'acido solforico prodotto nella reazione viene aggiunto CaO nel reattore. Valori tipici del pH di processo sono compresi nell'intervallo 7-10.

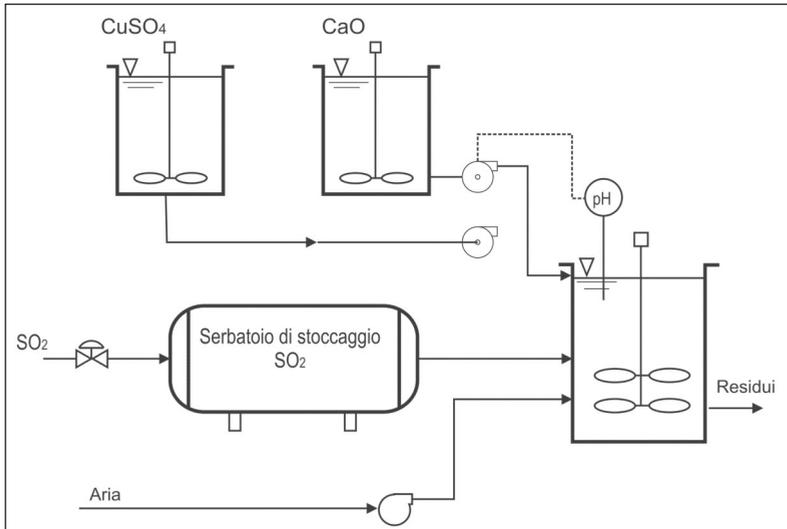
Per la stechiometria della reazione verrebbero richiesti 2.46 gr. SO_2 / gr. CN^- ; tuttavia, nella pratica si opera in condizioni di eccesso di reagente, utilizzando 3.3 – 3.6 gr. di SO_2 per gr. di CN^- .

L'anidride solforosa per la reazione può essere fornita in forma liquida o come sodio bisolfito solido ($Na_2S_2O_5$).

Uno schema generalizzato del processo INCO è riportato in Figura 5.43.

Figura 5.43

Schema generalizzato del processo INCO. Adattamento da: Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., "Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management", Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).



Per l'ossidazione dei cianuri liberi e dei complessi deboli i parametri di processo ottimali sono: valore di pH pari a 9; rapporto di massa CN^-/Cu pari a 5:1; rapporto di massa CN^-/SO_2 compreso nell'intervallo 1:3-1:7.

Applicabilità

Il processo rappresenta un tipo di trattamento end-of-pipe applicabile alla rimozione dei cianuri liberi e dei complessi deboli metallo-cianuro (WAD) e consente il trattamento sia di soluzioni concentrate che diluite.

Il processo ha un'elevata efficienza per quanto riguarda la rimozione del cianuro libero; il trattamento dei tiocianati (SCN^-), invece, ha rese basse, dell'ordine del 10-20%.

Tabella 5.48

Tabella di applicabilità del trattamento con anidride solforosa; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI															
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA			CROMATURA			
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO	BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)			
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA									
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	LEGHE DI ZINCO		
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	◆	+	▲		
-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	

Resa di rimozione

Tabella 5.49

Rese di rimozione del trattamento con anidride solforosa; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O	N

Stadio di sviluppo

La tecnologia INCO è matura, con diverse applicazioni su scala industriale.

Residui prodotti

L'effluente finale può contenere un'elevata concentrazione di metalli (dai WAD) che, nel caso, devono essere rimossi.

Costi

I costi di esercizio sono dell'ordine di 1.5 €/ton di refluo trattato. Questi comprendono i reagenti, le ore-uomo, l'energia elettrica, la manutenzione, le licenze per l'uso del processo brevettato. I costi per i reagenti tendono ad essere più bassi rispetto a quelli usati per la clorazione alcalina o per l'ossidazione con H_2O_2 ; l'uso di SO_2 gassosa piuttosto del metabisolfito o del solfato in fase solida rappresenta la fonte di SO_2 più economica, contribuendo a mantenere limitati i costi di esercizio.

Affidabilità e manutenzione

La tecnologia è affidabile e la manutenzione richiesta è in genere relativa a operazioni di pulizia del sistema e di controllo di tenuta delle apparecchiature di stoccaggio e distribuzione di SO_2 .

Applicabilità stand-alone

Poiché la capacità di rimozione dei tiocianati, di CNO^- (e NH_4^+) non è elevata, possono essere necessarie delle unità di trattamento supplementari. L'effluente finale può contenere un'elevata concentrazione di metalli (dai WAD) che, nel caso, devono essere rimossi con unità specifiche.

Non è applicabile per la rimozione dell'ammoniaca, che richiede unità specifiche di trattamento.

Vantaggi

- La richiesta di agenti chimici è limitata rispetto ad altri processi di ossidazione quali ad esempio la clorazione alcalina;
- a differenza della clorazione alcalina non si ha la liberazione di $CNCl$, prodotto secondario molto tossico.

Limiti di applicazione

- L'efficienza di rimozione di CNO^- e SCN^- (e NH_3), è bassa.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Cyanide detoxification: INCO sulfur dioxide/air process, DRAFT U.S. Protection Agency, Aug. 1993.

<http://www.p2pays.org>

Devuyt E.A., Conard B.R., Hudson W., *Commercial operation of INCO's SO₂/air cyanide removal process*, in: *Conference on Cyanide and the Environment*, Tucson Arizona, (1984), published by Geotechnical Engineering Program, Colorado State University.

<http://www.unr.edu>

Dzombak D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

Technical Report, *Treatment of Cyanide Heap Leaches and Tailings*, EPA 530-R-94-037

U.S. Protection Agency, Office of solid waste, Sep. 1994.

<http://www.elaw.org>

Young C.A., Jordan T.S., *Cyanide remediation: current and past technologies*, in: *Proceedings of the 10th annual conference on hazardous waste research*, published by the Great Plains/ Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center (1995).

<http://www.engg.ksu.edu>

PATENTS

US 4615873 "Treatment of cyanide-ferrocyanide effluents" Oct, 7, 1986.

US 4537686 "Cyanide removal from aqueous streams" Aug, 27, 1985.

SITI WEB

<http://www.inco.com>

5.10.6 Fotocatalisi

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■

La fotocatalisi eterogenea è una tecnica basata sulla foto-eccitazione di un catalizzatore – solitamente un semiconduttore – per formare siti donatori (siti riducenti) e siti accettori (siti ossidanti) di elettroni, in grado di sostenere reazioni redox.

L'ossido di titanio è il fotocatalizzatore più adatto per diverse applicazioni, essendo biologicamente e chimicamente inerte, stabile alla foto-corrosione e alla corrosione chimica e relativamente economico. L'interesse per il suo impiego è elevato, poiché può essere utilizzato con luce naturale nel vicino UV ($\lambda < 387\text{nm}$). ZnO sembra rappresentare una valida alternativa a TiO_2 , tuttavia si dissolve in soluzione acida e quindi non può essere impiegato in alcune applicazioni.

Altri semiconduttori come CdS e GaP assorbono frazioni più larghe dello spettro rispetto a TiO_2 e possono formare delle specie intermedie di superficie chimicamente attive; tuttavia si degradano durante i cicli catalitici ripetuti, impiegati solitamente nella fotocatalisi eterogenea.

Uno dei problemi associati all'impiego dei semiconduttori è costituito dal processo inverso di formazione della coppia elettrone-vacanza che porta alla liberazione di calore o di fotoni invece che alla formazione dei radicali ossidrilici che sostengono le reazioni di degradazione. Questo fenomeno, che determina una riduzione significativa dell'attività fotocatalitica del semiconduttore, può essere limitato con l'aggiunta al sistema di un agente ossidante come O_3 o H_2O_2 in grado di inibire la ricombinazione, prolungando così il tempo di vita della vacanza foto-generata e aumentando la concentrazione dei radicali ossidrilici.

Rimozione dei cianuri

Nel processo di rimozione dei cianuri, la degradazione avviene in due fasi: il composto da ossidare viene prima adsorbito sulla superficie del catalizzatore per essere in seguito ossidato dalle coppie elettrone-vacanza e dai radicali ossidrilici adsorbiti sulla superficie.

Il controllo del pH risulta di fondamentale importanza: se da un lato, infatti, una riduzione del valore di pH induce una carica positiva sulla superficie di TiO_2 promuovendo l'adsorbimento degli ioni CN^- e favorendone la degra-

dazione, dall'altro valori di pH inferiori a 11 determinano la conversione dei cianuri liberi dalla forma ionica ad HCN volatile che può liberarsi durante il processo, in particolare quando la soluzione viene miscelata con una fase gassosa.

Test di degradazione di CN^- condotti con TiO_2 in presenza di ioni Cu(II) hanno fornito interessanti risultati, con una percentuale di rimozione di CN^- del 78% dopo 4 ore di irraggiamento UV con 1 g/l di TiO_2 a $\text{pH}=11$. La copresenza di Cu(II) e CN^- favorisce la rimozione simultanea di entrambi [Barakat].

Altri studi hanno riguardato la degradazione dei cianuri con il sistema UV/ TiO_2 impiegando particelle di TiO_2 dopate con CuO [Chiang]. Secondo quanto riportato, il grado di foto-ossidazione dei cianuri aumenta leggermente per un contenuto di dopante dello 0.1%, ma ogni ulteriore aggiunta di CuO determina una caduta della resa di ossidazione. In contrasto con lo studio precedente, i risultati di Chang mostrano che la presenza di ioni Cu(II) in soluzione determina una diminuzione dell'attività fotocatalitica. La riduzione di attività è spiegata dalla reazione competitiva di adsorbimento dei complessi Cu-CN sui radicali ossidrilici superficiali.

La maggior difficoltà nell'applicazione del metodo al trattamento degli effluenti acquosi è la separazione e il recupero del catalizzatore. Per risolvere il problema sono stati studiati diversi metodi di immobilizzazione della polvere di TiO_2 su vari tipi di substrati. L'efficienza del TiO_2 immobilizzato su supporto è tuttavia generalmente inferiore a quella del TiO_2 sospeso, a causa della diminuzione della superficie attiva rispetto al catalizzatore in forma di polvere.

Trattamento con UV/ TiO_2

L'ossido di titanio nella forma anatasio, in polvere o supportato su microsferi di vetro, è il catalizzatore risultato più attivo per la foto-ossidazione del cianuro. Il rutilo, forma allotropica stabile del TiO_2 , mostra una attività simile all'anatasio nei primi 30 minuti di irraggiamento a cui segue una riduzione dovuta probabilmente alla diminuzione della concentrazione di radicali ossidrilici sulla superficie del catalizzatore. La minore attività dell'anatasio supportato rispetto alla polvere si può imputare alla minore percentuale di TiO_2 effettivamente presente nel sistema (circa 0,5% in peso).

INFLUENZA DELLA CONCENTRAZIONE INIZIALE DI CN^- : la rimozione quantitativa dei CN^- a concentrazione iniziale di 4 mg/l si ha per un tempo di irraggiamento di 18 minuti. Per concentrazioni iniziali di 20 e 100 ppm di NaCN , dopo lo stesso intervallo di tempo viene rimosso circa il 30% del CN^- presente in soluzione. I risultati confermano una cinetica del primo ordine per le più alte concentrazioni di CN^- .

INFLUENZA DELLA CONCENTRAZIONE DI OSSIGENO: in assenza di ossigeno non si ha alcuna fotodegradazione del CN^- anche irradiando la soluzione per 60 minuti. In questo caso, gli elettroni foto-generati nella banda di conduzione si accumulano favorendo il fenomeno di ricombinazione elettrone-vacanza ed ostacolando così l'attività fotocatalitica. L'impiego di aria come alternativa all'ossigeno puro garantisce gli stessi risultati in quanto, nelle condizioni di sperimentazione, l'ossigeno è comunque in eccesso rispetto a quello richiesto per l'ossidazione.

INFLUENZA DEL pH: la resa di ossidazione di CN^- non viene modificata passando da pH 10 a 12. Alcuni autori [Peral] riportano che l'attività diminuisce passando da pH 10.5 a pH 13 a causa dell'incremento di carica negativa sulla superficie di TiO_2 in ambienti più alcalini, come risultato dell'adsorbimento competitivo di OH^- , che limita l'accesso di CN^- alla superficie del catalizzatore.

Assumendo che i radicali ossidrilici giochino un ruolo determinante nell'ossidazione catalitica dei CN^- , ci si può attendere che un abbassamento del pH al di sotto di 10 diminuisca l'efficienza dell'ossidazione. Inoltre, a $\text{pH} < 8$ il cianuro si trova nella forma HCN , per cui la rimozione dei cianuri per stripping di HCN in fase gassosa diviene competitiva con la reazione di fotodegradazione.

INFLUENZA DELLA TEMPERATURA: il cambiamento di temperatura da 20°C a 35°C non ha influenza sul tasso di ossidazione in presenza di TiO_2 .

Trattamento con UV/ H_2O_2

Dal confronto dei due metodi di trattamento con H_2O_2 , rispettivamente in assenza o in presenza di catalizzatore, risulta che la foto-degradazione dei cianuri con H_2O_2 non catalizzata è circa 15 volte più rapida di quella condotta impiegando TiO_2 in fase eterogenea. La differenza nell'efficienza è dovuta al maggior numero di radicali ossidrilici generati nel sistema UV/ H_2O_2 . L'anatasio ostacola la foto-ossidazione di CN^- in presenza di H_2O_2 o per la formazione di complessi con il perossido, quali $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)^{4+}$ e $\text{Ti}(\text{O}_2)^{2+}$, o perché provoca la fotoriduzione dello stesso.

La degradazione dei cianuri con UV/ H_2O_2 è un mezzo efficace per una rapida detossificazione, tuttavia, dal punto di vista economico, l'applicazione del sistema UV/ TiO_2 risulta più favorevole, specialmente per il trattamento di elevate portate di effluente.

EFFETTO DELLA PRESENZA DEL Cu: i risultati sperimentali confermano una interazione tra gli ioni $\text{Cu}(\text{II})$ e CN^- che favorisce la degradazione del cianuro.

Il processo ha luogo in tre fasi successive e si basa sulla fotodissociazione dei complessi metallo-cianuro, inclusi i complessi forti ferro- e cobalto-cianuro, per mezzo della radiazione UV. Il cianuro liberato nel primo passaggio subisce

un ulteriore processo di ossidazione a CO_2 e NO_3^- , per mezzo di ozono o acqua distillata in presenza del catalizzatore TiO_2 .

Le reazioni di fotodissociazione dei complessi ferro-cianuro sono le seguenti:



L'uso dell'ozono garantisce maggiori velocità di reazione rispetto al perossido di idrogeno, tuttavia per entrambi i tipi di trattamento l'irradiazione UV determina la formazione di radicali ossidrilici, altamente ossidanti e in grado di degradare i complessi ferro-cianuro.

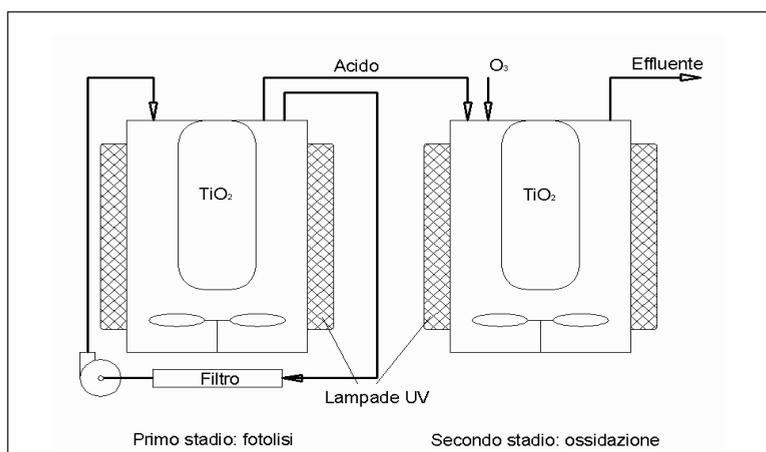
Il processo di foto-ossidazione può essere implementato in uno o due stadi, in modo batch o continuo, in condizioni ambiente di temperatura e pressione.

Nell'implementazione del processo a singolo stadio, la fotodissociazione e l'ossidazione avvengono nello stesso reattore, mentre nel processo a due stadi il primo è destinato alla foto-decomposizione dei complessi ferro-cianuro in ambiente alcalino e con irradiazione UV alla lunghezza d'onda di 350 nm, il secondo alla ossidazione completa degli ioni cianuro liberi in presenza di un ossidante e di un catalizzatore.

Uno schema generalizzato di un'unità di trattamento fotocatalitico è riportato in Figura 5.44.

Figura 5.44

Schema di un'unità di trattamento fotocatalitico a due stadi. Adattamento da: Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., "Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management", Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).



Un sistema di filtrazione tra i due stadi garantisce la rimozione di ossidi metallici e di idrossidi che si possono formare nell'ambiente alcalino del primo stadio.

Il processo fotocatalitico risulta economicamente vantaggioso per il trattamento di piccole portate, in genere inferiori a 5.7-6.8 m³/h, ed è più adatto per il trattamento di effluenti che posseggono le seguenti caratteristiche:

- solidi sospesi totali (TSS) < 100 mg/l;
- pH > 9;
- basso contenuto di ferro solubile.

La torbidità dell'influente e la formazione di ossidi o idrossidi di ferro durante il processo possono ostacolare la penetrazione della radiazione UV, riducendo così l'efficienza del trattamento. È possibile superare questo problema con un sistema di filtrazione continua oppure impiegando agenti chelanti come EDTA per mantenere gli ioni ferro in soluzione.

Anche la presenza di significative quantità di composti organici e inorganici aumenta in genere la quantità di ossidante necessaria, pertanto la tecnologia è applicata soltanto a effluenti diluiti o che hanno subito trattamenti preventivi per l'eliminazione di alcuni contaminanti.

Applicabilità

Diversi studi sperimentali hanno dimostrato l'applicabilità della tecnologia alla rimozione dei cianuri liberi e dei complessi metallo-cianuro più stabili quali i ferro- o ferri-cianuri.

Tabella 5.50

Tabella di applicabilità del trattamento fotocatalitico; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA			CROMATURA					
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO			BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)			
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO			BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO		BAGNI ALLO ZINCO ACIDO			LEGHE DI ZINCO			
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲		▲	◆	+	▲			
-	-	-	+	-	-	-	+	-	-		-	-	-	-			

Resa di rimozione

L'ossidazione di CN^- condotta unicamente con radiazione ultravioletta senza l'utilizzo di reagenti (fotolisi diretta) non determina un livello di abbattimento accettabile, raggiungendo valori non superiori al 4% in circa 5 ore. La fotocatalisi con TiO_2 in concentrazione di 1.5 g/l consente invece di ottenere una percentuale di abbattimento di CN^- del 50%.

La fotocatalisi associata all'impiego di H_2O_2 consente di ottenere rese di ossidazione del 99%. Prove sperimentali condotte nelle medesime condizioni utilizzando il processo di trattamento con H_2O_2 senza radiazione ultravioletta (definito anche "dark reaction") hanno consentito di ottenere rese di ossidazione del CN^- fino al 84%. La resa di ossidazione dei cianuri ottenuta con il processo $H_2O_2/TiO_2/UV$ è inferiore a quella ottenuta utilizzando soltanto H_2O_2 ; da ciò si deduce che TiO_2 ha l'effetto di rallentare la foto-ossidazione dei cianuri con H_2O_2 a causa della foto-riduzione di H_2O_2 da parte di TiO_2 .

Tabella 5.51

Rese di rimozione del trattamento fotocatalitico; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr^{6+}	Cr^{3+}	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl^-	F^-	$H_2BO_3^-$	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}			SO_4^{2-}
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O	N

Tabella 5.52

Rese di rimozione dei cianuri del trattamento fotocatalitico

Cianuri	Percentuale di abbattimento
Complessi Fe-CN (lab)	99.2-99.4

Stadio di sviluppo

Si tratta di una tecnologia emergente. Sono commercialmente disponibili reattori fotocatalitici prefabbricati, tuttavia l'impiego per il trattamento degli effluenti liquidi su scala industriale non è documentato.

Residui prodotti

Non si generano prodotti secondari indesiderati.

Costi

Un problema comune dei sistemi di ossidazione avanzata è il loro elevato costo, fondamentalmente dovuto all'uso di una notevole quantità di energia elettrica, sia per l'ozonizzazione che per l'irradiazione UV. Applicazioni fotocatalitiche che prevedono l'uso di radiazione nello spettro visibile possono sensibilmente ridurre i costi di esercizio.

Applicabilità stand-alone

La torbidità determinata dagli ossidi e idrossidi prodotti durante il trattamento inibisce la penetrazione della radiazione UV riducendo l'efficienza del processo. È necessario quindi l'impiego di una unità di filtrazione nel ciclo complessivo di depurazione.

Vantaggi

- Consente la rimozione dei complessi metallo-cianuro più stabili per i quali non si dimostrano efficaci né la clorazione né le tecniche di ossidazione con perossido di idrogeno o ozono;
- il processo non genera prodotti secondari pericolosi.

Limiti di applicazione

Se il fotocatalizzatore è introdotto direttamente nella soluzione da trattare senza alcun supporto, è necessario prevedere un processo di separazione a valle del trattamento.

- Aguado J., van Grieken R., Lopez-Munoz M.J., Marugan J., *Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysts*, *Catalysis Today* **75** (2002), 95-102. <http://www.sciencedirect.com>
- Augugliaro V., Blanco Galvez J., Caceres Vazquez., Garcia Lopez E., Loddo V., Lopez Munoz M.J., Malato Rodriguez S., Marci G., Palmisano L., Schiavello M., Soria Ruiz J., *Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions*, *Catalysis Today* **54** (1999), 245-253. <http://www.sciencedirect.com>
- Barakat M.A., Chen Y.T., Huang C.P., *Removal of toxic cyanide and Cu(II) ions from water by illuminated TiO₂ catalyst*, *Applied Catalysis B: Environmental* **53** (2004), 13-20. <http://www.sciencedirect.com>
- Bozzi a., Guasaquillo I., Kiwi J., *Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photo-catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental* **51** (2004), 203-211. <http://www.sciencedirect.com>
- Chiang K., Amal R., Tran T., *Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **193** (2003), 285-297 Elsevier. <http://www.sciencedirect.com>
- Chiang K., Amal R., Tran T., *Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide*, *Advances in Environmental Research* **6** (2002), 471-485 Elsevier. <http://www.sciencedirect.com>
- Dabrowski B., Hupka J., Zurawska M., Miller J., *Laboratory and Pilot scale Photodegradation of Cyanide-containing wastewaters*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* **39** (2005), 229-248. <http://www.ig.pwr.wroc.pl>
- Dabrowski B., Zaleska A., Janczarek M., Hupka J., Miller J.D., *Photo-oxidation of dissolved cyanide using TiO₂ catalyst*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **151** (2002), 201-205. <http://www.sciencedirect.com>
- Dzoback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *"Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management"*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006)
- EPA Handbook – Advanced Photochemical Oxidation Processes*, EPA/625/R-98/004 U.S.EPA – Office of Research and Development, Washington DC, 20460, Dec. 1998. <http://www.epa.gov>
- Hyoung-Joo K., Lianhai L., Jae-Hyun K., Chung-Hak L., Taeghwan H., Wonyoung C., Ho-In L., *UV Light Induced Photocatalytic Degradation of Cyanides in Aqueous Solution over Modified TiO₂*, *Bull. Korean Chem. Society* **22** (2001), 1371. <http://newjournal.kcsnet.or.kr>
- van Grieken R., Aguado J., Lopez-Munoz M.-J., Marugan J., *Photocatalytic degradation of iron-cyanocomplexes by TiO₂ based catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental* **55** (2005), 201-211 Elsevier. <http://www.sciencedirect.com>

5.11 Precipitazione chimica

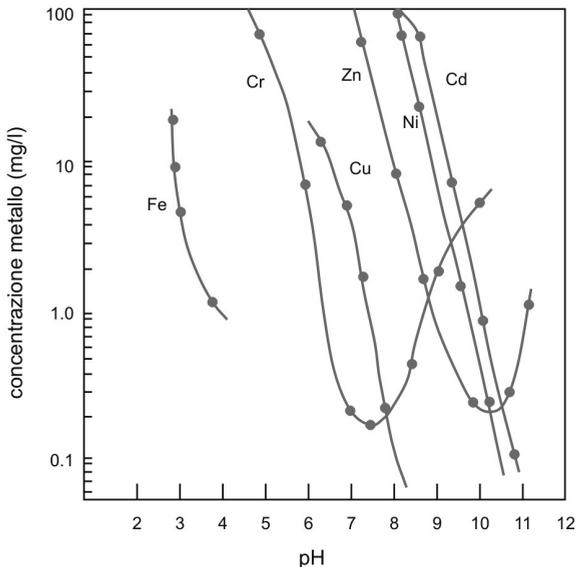
Applicabilità	
Rimozione metalli	▲
Rimozione anioni	◆

La tecnica più diffusamente impiegata per la rimozione dei metalli dagli effluenti è la precipitazione chimica come idrossidi, che viene effettuata per alcalinizzazione della soluzione con CaO (Ca(OH)_2) e NaOH fino al valore di pH in corrispondenza del quale la solubilità dell'idrossido formato è minima. Molti metalli mostrano tuttavia un comportamento anfotero, per cui la curva di solubilità è caratterizzata da un valore di minimo e si hanno significativi incrementi della concentrazione del metallo in soluzione sia a pH minori che maggiori del valore di minimo (vedi Figura 5.45).

Il minimo valore di solubilità è in genere diverso per ciascun metallo: la solubilità del cromo, ad esempio, è minima a $\text{pH} = 7.5$ e quella dello zinco a $\text{pH} = 10.2$; questo fa sì che per soluzioni contenenti più specie metalliche si debba operare in un intervallo di pH tale da consentire la precipitazione contemporanea di più specie o adottare più step di trattamento a valori di pH diversi.

Figura 5.45

Curve di precipitazione degli idrossidi metallici. Adattamento da: Eckenfelder W.W., "Industrial water pollution control", 2nd Edition, Mc Graw-Hill International Editions, U.S.A. (1989).



I metalli possono essere rimossi anche per precipitazione come solfati, solfuri o carbonati, sfruttando, in maniera analoga, la stabilità dei precipitati in diverse condizioni di pH.

Talora la precipitazione richiede una fase di pre-trattamento per la rimozione dei composti che possono interferire con il processo, quali i cianuri e lo ione ammonio (es. strippaggio dell'ammoniaca). L'efficienza di rimozione per molti metalli (es. As e Cd) può essere migliorata mediante co-precipitazione con ferro o alluminio, che consente il raggiungimento di concentrazioni residue molto basse nel chiarificato. Una fase di filtrazione finale consente spesso di ridurre fino ad un ordine di grandezza le concentrazioni raggiunte nell'effluente chiarificato.

CADMIO

Il cadmio forma un idrossido molto stabile e insolubile a pH alcalino. La concentrazione del cadmio in soluzione è circa di 1 mg/l a pH = 8 e di 0.05 mg/l a pH = 10-11. La coprecipitazione con l'idrossido di ferro a pH = 6.5 riduce la concentrazione di cadmio a 0.008 mg/l; per valori di pH = 8.5 si possono ottenere concentrazioni di 0.05 mg/l. Il cadmio non precipita in presenza di agenti complessanti quali i cianuri, per cui, nel caso, è necessaria una fase di pre-trattamento per la demolizione dei complessi. Un sistema per la rimozione simultanea del cadmio (per precipitazione) e dei cianuri (per ossidazione) prevede l'impiego di H_2O_2 come ossidante.

RAME

Il rame viene fatto precipitare come idrossido metallico insolubile a pH alcalino. In presenza di elevate concentrazioni di solfati precipita simultaneamente anche $CaSO_4$ che può interferire negativamente sul processo di separazione del rame quando si desidera recuperarlo dai fanghi ottenuti. Questo inconveniente può essere superato con l'uso di una base alternativa non contenente calcio quale NaOH, che consente di ottenere un fango puro ma che tuttavia presenta lo svantaggio di possedere un costo maggiore.

L'idrossido di Cu è caratterizzato da un minimo di solubilità nell'intervallo di pH 9-10.3 con solubilità di 0.01 mg/l. I valori minimi di concentrazione di Cu che generalmente vengono raggiunti nell'effluente dopo precipitazione chimica alcalina sono di 0.02-0.07 mg/l. Rimozioni superiori possono essere ottenute per precipitazione con solfati a pH = 8.5, che produce effluenti con concentrazioni di Cu di 0.01-0.02 mg/l.

In presenza di agenti complessanti come CN^- e NH_4^+ le concentrazioni residue di Cu rimangono elevate, per cui la loro preventiva rimozione risulta essenziale per una soddisfacente qualità dell'effluente trattato.

FERRO

Il ferro può essere presente in due diversi stati di ossidazione Fe^{2+} e Fe^{3+} , a seconda del valore del pH della soluzione e della concentrazione di ossigeno disciolto. A pH neutro e in presenza di ossigeno, gli ioni ferrosi solubili sono ossidati a ioni Fe^{3+} che idrolizzano rapidamente per formare il precipitato $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A valori di pH elevati l'idrossido di ferro (III) solubilizza per formazione del complesso $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. In presenza di CN^- , la solubilizzazione può avvenire anche per formazione dei ciano complessi di ferro (II) e ferro (III).

Il processo fondamentale di rimozione del ferro è la conversione del Fe^{2+} a Fe^{3+} e la precipitazione dell'idrossido di Fe (III) a pH neutro, che corrisponde al minimo di solubilità. La conversione del ferro da Fe^{2+} a Fe^{3+} viene promossa mediante aerazione della soluzione a pH = 7.5 ed è in genere rapida; un decremento della velocità di ossidazione del ferro può essere determinato dalla presenza di sostanze organiche in soluzione.

NICHEL

Il nichel forma idrossidi insolubili per aggiunta di CaO, con un valore minimo di solubilità di 0.12 mg/l a pH 10-11. Nella pratica, con l'uso di CaO (pH = 11.5) possono essere conseguite concentrazioni residue di nichel nell'effluente dell'ordine di 0.15 mg/l dopo sedimentazione e filtrazione. Il nichel può essere precipitato anche nella forma di solfato o di carbonato. La contemporanea presenza di cianuri in soluzione può portare alla formazione del cianocomplesso di Ni e limitare la resa di rimozione sia dei cianuri che del nichel.

ZINCO

Lo zinco può essere rimosso per precipitazione come zinco idrossido sia con CaO che con NaOH. Come per il ferro, una limitazione data dall'impiego del CaO è la precipitazione di solfato di calcio quando in soluzione sia presente un'elevata concentrazione di solfati. In condizioni operative ottimali (es. assenza di specie interferenti) la precipitazione condotta a pH = 10 può assicurare effluenti con concentrazioni di zinco inferiori a 0.1 mg/l.

FLUORURI

Anche i fluoruri possono essere rimossi dagli effluenti per precipitazione come CaF_2 con l'impiego di CaO. La concentrazione residua raggiungibile nell'effluente è dell'ordine di 10-20 mg/l. Si rileva un aumento della resa di rimozione di F^- in presenza di magnesio, per l'adsorbimento dell'anione sui fiocchi di idrossido di magnesio che si formano in ambiente alcalino; in questo caso la concentrazione di F^- nell'effluente può raggiungere valori inferiori a 1 mg/l.

Applicabilità

Tabella 5.53

Tabella di applicabilità del trattamento di precipitazione chimica; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																		
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA					
										BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO			BAGNI AL CROMO (VI)		BAGNI AL CROMO (III)		
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆	
-	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA												
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO			LEGHE DI ZINCO								
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	◆	+	▲					
+	+	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	-	+					

Resa di rimozione

Tabella 5.54

Rese di rimozione del trattamento di precipitazione chimica; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE															
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻		
N	O	N	O	O	O	O	O	N	O	N	N	O	O	N	N

Stadio di sviluppo

La tecnologia è matura ed è comunemente impiegata per la rimozione dei metalli dagli effluenti dell'industria galvanica.

Residui prodotti

I fanghi generati nel processo, costituiti da idrossidi e/o altri sali metallici, necessitano un adeguato smaltimento.

Affidabilità e manutenzione

La tecnologia è affidabile e comunemente utilizzata per la depurazione degli effluenti industriali. La manutenzione è richiesta prevalentemente per la pulizia del sistema.

Applicabilità stand-alone

Sono necessarie talora delle unità di filtrazione a valle del processo per raggiungere un adeguato livello di rimozione dei contaminanti.

Vantaggi

L'impiantistica è semplice e il processo è di facile conduzione.

Limiti di applicazione

- Il costo di smaltimento dei fanghi può incidere significativamente sui costi complessivi di esercizio;
- per la correzione del pH si rendono talora necessarie quantità significative di reattivi;
- il processo determina un aumento della salinità dell'effluente.

BIBLIOGRAFIA

Eckenfelder W.W., *Industrial water pollution control*, 2nd Edition, Mc Graw-Hill International Editions, U.S.A. (1989).

5.12 Riduzione del cromo esavalente

Applicabilità	
Riduzione $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	●

Vari processi galvanici determinano la presenza di cromo negli effluenti. Tra questi la cromatura, la cromatazione e l'anodizzazione con acido cromico. Sebbene il cromo sia presente nelle soluzioni di processo e negli effluenti in due diversi stati di ossidazione, trivalente ed esavalente, la specie dominante è il Cr(VI). A differenza di molti metalli che possono essere rimossi per precipitazione come idrossidi insolubili regolando il valore del pH, il cromo esavalente deve essere prima ridotto a cromo trivalente per evitare la formazione del complesso cromato che, possedendo carattere anionico, non permette la formazione di un idrossido insolubile.

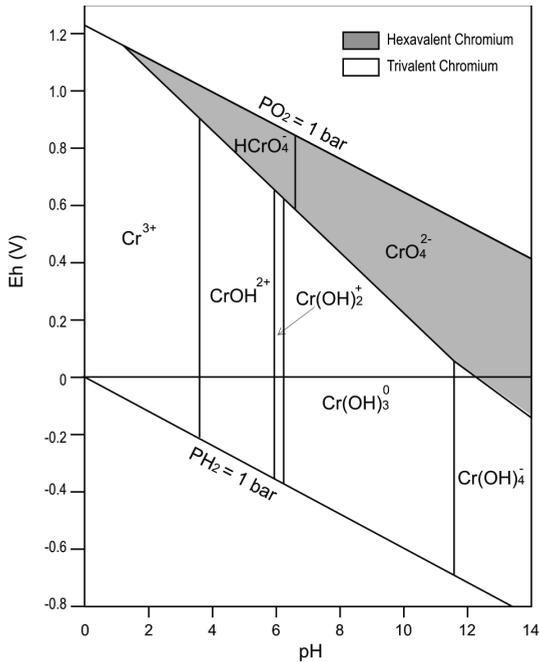
Il metodo convenzionale per la riduzione del cromo esavalente è la reazione con agenti riducenti. Generalmente vengono impiegati SO_2 gassosa o sodio meta-bisolfito in forma solida; come riducenti alternativi possono essere usati idrosolfito di sodio, solfato di ferro o ferro nella forma di sfrido di lavorazione.

Dal diagramma Eh-pH del cromo, riportato nella Figura 5.46, si nota che a seguito di una diminuzione del valore del potenziale redox della soluzione il cromo (VI) viene ridotto a cromo (III) tanto più efficacemente quanto più basso è il valore pH.

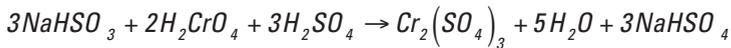
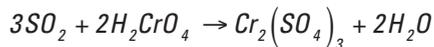
Il processo complessivo prevede quindi la reazione di riduzione del cromo (VI) in ambiente acido e una successiva fase di neutralizzazione dove si ha la formazione dell'idrossido di cromo insolubile.

Figura 5.46

Diagramma di equilibrio Eh-pH del cromo. Tratto da: Eckenfelder W.W., "Industrial water pollution control", 2nd Edition, Mc Graw-Hill International Editions, U.S.A. (1989).



Le reazioni chimiche di riduzione con SO_2 e con metabisolfito di sodio sono le seguenti:



Come si può vedere dal diagramma d'equilibrio Eh-pH, la prima reazione è fortemente influenzata dal pH e il processo viene condotto al valore di pH 2.5 per aggiunta di acido solforico.

I rapporti di consumo teorico [Eckenfelder] sono di 1.85 SO_2 (3 NaHSO_3) : 1.52 H_2SO_4 : 1 Cr(VI). Nella pratica occorre invece operare con un eccesso di circa 30-40 mg/l di anidride solforosa (o 15% di sodio metabisolfito), che viene in parte consumata dall'ossigeno normalmente presente nelle acque cromatiche. Anche il consumo pratico di acido solforico è diverso da quello teorico e viene stabilito caso per caso mediante titolazione.

Una volta effettuata la riduzione, l'effluente deve essere neutralizzato a ca. pH 8.5 per consentire la precipitazione dell'idrossido di cromo. Il consumo teorico di soda è di 2.3 NaOH : 1Cr(III), oltre naturalmente alla quantità occorrente per neutralizzare l'acido solforico.

L'impiego di SO_2 gassosa come riducente è limitato a impianti di grandi dimensioni dove, grazie alle portate elevate, il costo del processo si riduce a circa la metà rispetto a quello che fa uso del metabisolfito; il suo impiego in impianti di piccole portate è invece sfavorito dai più alti costi dei sistemi di alimentazione e di captazione del gas, che sono necessari a causa della sua tossicità.

L'efficienza della reazione di riduzione dipende dal pH; in molti processi il range di pH utilizzato è 2.0-3.0. Poiché il valore di pH dell'effluente da trattare è generalmente superiore, è necessaria l'aggiunta di acido solforico. Per contro, la successiva fase di rimozione del metallo è condotta a pH elevato (7.0-9.5), quindi l'aggiunta di acido in questa fase comporta la necessità di una maggiore quantità di alcali nella fase successiva.

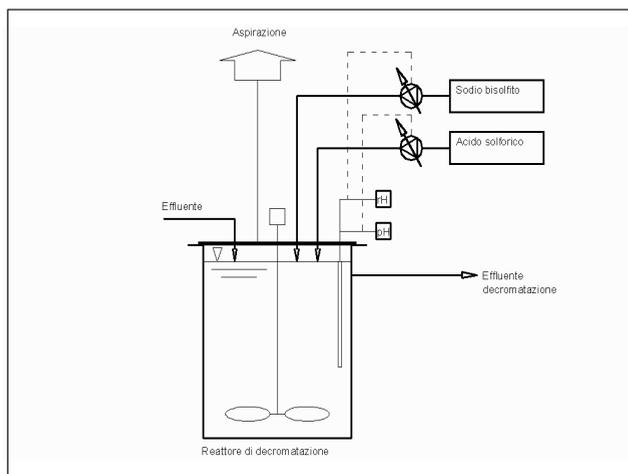
I processi convenzionali di riduzione del cromo producono un effluente con concentrazione di Cr(VI) inferiore a 0.1 mg/l.

Il precipitato di idrossido di cromo è assai voluminoso e difficilmente disidratabile; per facilitarne la sedimentazione e la successiva filtrazione viene di solito dosato un polielettrolita.

Uno schema generalizzato di un'unità di riduzione del cromo esavalente è riportato in Figura 5.47.

Figura 5.47

Schema di un'unità di riduzione del cromo esavalente. Adattamento da: "Trattamenti delle superfici – Depurazione delle acque", AIFM Associazione Italiana Finiture dei Metalli, Prima Edizione Italiana.



Per la riduzione del cromo esavalente possono essere utilizzate tecnologie alternative a quella classica, che fa uso del sodio metabisolfito come riducente. Alcuni esempi sono illustrati brevemente nei paragrafi seguenti.

Elettroluzione con anodo sacrificale

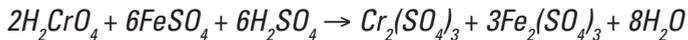
La tecnologia di riduzione con anodo sacrificale si basa su una reazione elettrolitica nella quale una corrente elettrica è applicata a elettrodi di ferro (acciaio) consumabili. La cella elettrolitica consiste in una serie di elettrodi posti ad una distanza pari al loro spessore (generalmente 1/8 di pollice). Ai due elettrodi terminali è collegato un sistema di alimentazione di E.E. continua. L'effluente contenente Cr(VI) fluisce attraverso gli spazi a contatto con gli elettrodi e il ferro reagisce con il cromo esavalente riducendolo a cromo trivalente. Durante il processo di riduzione, il ferro è convertito a ferro trivalente nell'idrossido, il che determina un effetto di co-precipitazione nel quale l'idrossido di ferro adsorbe cationi metallici sulla sua superficie. Il processo ha il vantaggio di ridurre il cromo in condizioni di pH neutro. Una limitazione del processo è la produzione di idrossidi ferrici, che incrementano il volume dei fanghi prodotti.

Riduzione con solfato ferroso

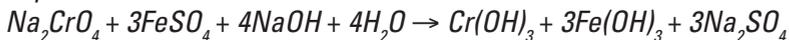
La reazione con solfato ferroso è impiegata per la riduzione dei cromati in ambiente acido. Il vantaggio principale per molti impianti industriali è la disponibilità di abbondanti quantità di solfato ferroso come sottoprodotto del trattamento di decapaggio dell'acciaio con acido solforico. La limitazione del processo è rappresentata dall'incremento considerevole del volume dei fanghi dovuto alla precipitazione di idrossidi di ferro nella fase di neutralizzazione.

Il processo può essere condotto in due diversi intervalli di pH:

- a $pH \leq 2.5$



- a $pH \geq 8.5$



Esperimenti condotti su impianti pilota hanno mostrato elevata efficienza di riduzione per valori di pH 8-10. Il vantaggio del processo alcalino è il risparmio di acido solforico e di reagenti alcalini rispetto al processo di riduzione convenzionale. Inoltre, il processo di riduzione può essere condotto nella stessa vasca di reazione in cui si attua la neutralizzazione, con una riduzione dei costi di impianto. Tuttavia, il processo genera una notevole quantità di fanghi e risulta difficile il controllo dei reagenti.

Riduzione con ferro metallico

Il cromo (VI) può essere ridotto anche per reazione con ferro metallico. La reazione del processo è la seguente:



Il metodo è tuttavia poco utilizzato in quanto per risultare efficace e garantire rese interessanti richiede l'implementazione di un'impiantistica particolarmente complessa.

Applicabilità

Tabella 5.55

Tabella di applicabilità del trattamento di riduzione del cromo esavalente; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO				BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)		
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO			BAGNI ALLO ZINCO ACIDO				LEGHE DI ZINCO			
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲		▲	▲	◆	+	▲			
-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-			

Resa di rimozione

Tabella 5.56

Rese di rimozione del trattamento di riduzione del cromo esavalente; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE															
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻		
O	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

Stadio di sviluppo

La tecnologia è matura e di uso comune nell'industria galvanica.

Residui prodotti

Qualora come riducente si utilizzi il ferro, si formano anche notevoli quantità di fanghi (idrossidi o solfati di Fe), che devono essere smaltiti.

Costi

I costi di trattamento sono limitati.

Affidabilità e manutenzione

La tecnologia è affidabile e di semplice conduzione. Il controllo del processo è in genere automatico (es. dosaggio reagenti, correzione pH). La manutenzione richiesta è modesta.

Applicabilità stand-alone

La tecnologia rappresenta soltanto un passaggio intermedio nella rimozione del cromo dagli effluenti. Dopo la riduzione del cromo esavalente a cromo trivalente si procede alla precipitazione di quest'ultimo nella forma di idrossido.

Vantaggi

- Il costo di trattamento è basso;
- il processo è di semplice conduzione.

Limiti di applicazione

- Qualora si impieghino come riducenti composti dello zolfo, vengono richieste unità supplementari di aspirazione dei vapori;
- il processo determina un aumento della salinità dell'effluente;
- per la correzione del pH si rendono necessarie quantità significative di reattivi.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Eckenfelder W.W., *Industrial water pollution control*, 2nd Edition, Mc Graw-Hill International Editions, U.S.A. (1989).

Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Harry M. Freeman Editor, 2nd Edition, McGraw Hill, U.S.A. (1988).

Trattamenti delle superfici – Depurazione delle acque, AIFM Associazione Italiana Finiture dei Metalli, Prima Edizione Italiana.

SITI WEB

<http://www.nmfrc.org/bluebook/sec622.htm>

6. Metodi biologici

I metodi biologici si basano sulla rimozione dei contaminanti biodegradabili per mezzo dell'azione metabolica dei microrganismi che operano una conversione a composti più stabili e innocui, come CO₂ ed H₂O nel caso dell'ossidazione biologica.

6.1 Ossidazione biologica

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■
Rimozione anioni	◆
Rimozione composti organici	✦

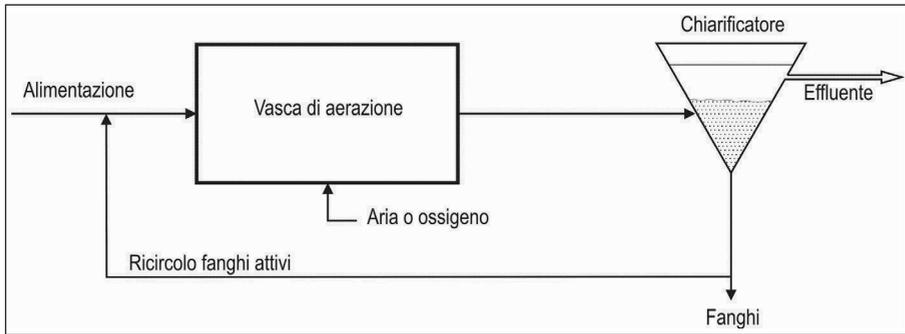
L'efficacia del processo di trattamento biologico degli effluenti dipende dalla biodegradabilità dei contaminati presenti e dalle seguenti condizioni in impianto:

- adeguata quantità di microrganismi adatti alla degradazione;
- disponibilità di nutrienti, azoto, carbonio;
- assenza di agenti inibitori;
- adeguati valori di pH, temperatura, salinità;
- sufficiente tempo di contatto dei contaminanti con la biomassa.

Uno schema tipico di impianto di ossidazione biologia è mostrato in figura 6.1.

Figura 6.1

Schema generalizzato del processo di ossidazione biologica. Adattamento da: Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., "Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management", Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

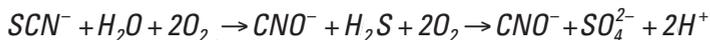


Rimozione dei cianuri

I cianuri liberi (HCN , CN^-) sono biodegradabili sia in condizioni aerobiche che anaerobiche e possono essere usati come fonte di azoto e di carbonio per la crescita della biomassa. Le diverse forme di cianuro (libero, tiocianato, complessi metallo-cianuro) seguono meccanismi di reazione specifici che dipendono da vari parametri di processo.

Il processo biologico più comunemente utilizzato e applicato su scala industriale per la rimozione dei cianuri è l'ossidazione a CO_2 e NH_3 . L'ammoniaca liberata nella reazione viene successivamente sfruttata dalla biomassa quale fonte di azoto e incorporata come materiale cellulare oppure utilizzata come donatore di elettroni per i batteri nitrificanti aerobi.

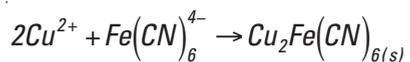
L'ossidazione biologica dei cianuri non complessati e dei tiocianati può essere descritta dalle seguenti reazioni:



I risultati sperimentali a disposizione suggeriscono come la degradazione biologica risulti efficace e conveniente soltanto per i cianuri liberi e per quelli debolmente legati (WAD).

Uno dei problemi che possono insorgere nella biodegradazione dei WAD è il rilascio in soluzione dei metalli precedentemente complessati (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, As, Hg, e Ag), che possono inibire l'attività dei micro-organismi.

Durante la degradazione dei WAD si formano idrossidi di metalli, ad esempio di Zn e Cu. Questi possono reagire con i complessi forti ferro-cianuro per formare un complesso bi-metallico, ad es.:



Il complesso bi-metallico di Fe e Cu è un precipitato debolmente solubile che sedimenta nella vasca di trattamento biologico oppure si agglomera con la biomassa. Il risultato complessivo è la rimozione degli ioni metallici e dei complessi metallo-cianuro dalla soluzione.

Nei processi biologici di trattamento dei cianuri possono insorgere fenomeni competitivi di rimozione del contaminante dalla soluzione acquosa, riducendone così la disponibilità per l'azione dei micro-organismi (i cianuri, ad es., possono essere rimossi per strippaggio in fase gassosa oppure essere adsorbiti dalla biomassa, anche se non è chiaro se ciò possa facilitarne la biodegradazione in una fase successiva).

Applicabilità

Oltre alla rimozione delle sostanze organiche biodegradabili, del fosforo e dell'azoto in impianti dotati di apposite sezioni (es. pre o post denitrificazione), il processo può essere utilizzato per la degradazione di alcune forme di cianuro.

Tabella 6.1

Tabella di applicabilità del trattamento di ossidazione biologica; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO				BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)		
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	+
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO							LEGHE DI ZINCO			
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲		▲	▲	◆	+	▲			
-	+	+	+	-	-	+	+	-		-	-	+	+	-			

Resa di rimozione

Tabella 6.2

Rese di rimozione del trattamento di ossidazione biologica; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	A	A	A	N	A-0	A-0

Tabella 6.3

Rese di rimozione dei cianuri del trattamento di ossidazione biologica

Cianuri	Percentuale di abbattimento
Cianuri liberi	89.3
Complessi deboli WAD	95.9

Stadio di sviluppo

La tecnologia è matura e disponibile in commercio.

Residui prodotti

Molti composti organici e i cianuri possono essere ridotti a prodotti innocui (anidride carbonica ed acqua), producendo come residuo soltanto biomassa in esubero.

Affidabilità e manutenzione

La tecnologia è robusta ed affidabile. I processi biologici richiedono tuttavia una manutenzione costante; inoltre, è necessario assicurare la continuità dell'aerazione e dell'alimentazione della biomassa, anche in momenti di fermo-impianto.

Applicabilità stand-alone

L'unità di ossidazione biologica deve essere associata ad una unità di rimozione dei metalli quando contemporaneamente presenti nell'effluente da trattare. Spesso sono richieste unità aggiuntive di pre o post denitrificazione per la rimozione dell'azoto o di unità per la rimozione del fosforo.

Vantaggi

- Il processo è economicamente vantaggioso rispetto ai processi di trattamento chimico-fisici;
- non genera residui pericolosi.

Limiti di applicazione

- La presenza di altri contaminanti può interferire negativamente sul processo di degradazione dei cianuri;
- la mancanza di nutrienti in un effluente a carattere prevalentemente inorganico ne limita le possibilità di applicazione;
- in assenza di batteri nitrificanti è possibile il verificarsi di un accumulo di ammoniaca durante la trasformazione dei cianuri che, in concentrazioni elevate, può inibire i processi di biodegradazione.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Akcil A., Karahan A.G., Ciftci H., Sagdic O., *Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (pseudomonas sp.)*, Minerals Engineering 16 (2003), 643-649 Elsevier.
<http://www.sciencedirect.com>

Aldrich C., Feng D., *Removal of heavy metals from wastewater effluents by biosorptive flotation*, Minerals Engineering 13 (2000), 1129-1138 Elsevier.
<http://www.sciencedirect.com>

Chipasa K.B., *Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system*, Waste Management 23 (2003), 135-143 Elsevier
<http://www.sciencedirect.com>

Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

Kowalka M., Bodzek M., Bohdziewicz J., *Biodegradation of phenols and cyanides using membranes with immobilized microorganisms*, Process Biochemistry 33 (1998), 189-197 Elsevier.
<http://www.sciencedirect.com>

White D.M., Pihou T.A., Woodlard C., *Biological treatment of cyanide containing wastewater*, Water Research 34 (2000), 2105-2109 Elsevier.
<http://www.sciencedirect.com>

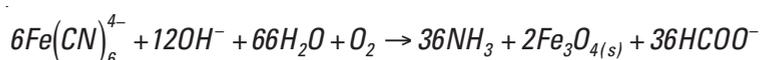
7. Metodi termici

I metodi termici utilizzano il calore come driving force del processo per la separazione dei contaminanti dal mezzo acquoso, per incrementare la velocità delle reazioni di degradazione o per la distruzione completa delle specie contaminanti. Alcuni trattamenti termici possono essere usati per la distruzione di tutte le forme di cianuro, inclusi i complessi forti metallo-cianuro con cobalto e ferro (SAD). Generalmente, queste tecnologie implicano condizioni di pressione e temperatura elevate e tendono a risultare economicamente meno vantaggiose se confrontate con i trattamenti a temperatura ambiente, soprattutto se impiegate per il trattamento di piccole portate.

7.1 Idrolisi alcalina ad alta temperatura

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■

La tecnologia si basa sul cracking idrolitico dei complessi metallo-cianuro in ambiente alcalino in condizioni di alta temperatura e pressione. La reazione di breakdown del ferro-cianuro è la seguente:



La reazione procede per step successivi. Il complesso ferro-cianuro viene prima demolito in ambiente alcalino ad alta temperatura e pressione (range: $t = 165-180^{\circ}\text{C}$ e $p = 100-150$ psi) con liberazione di CN^- ; lo ione cianuro liberato viene quindi idrolizzato in formiato e ammoniaca. Infine, in condizioni di alta temperatura e pressione, il formiato e l'ammoniaca possono essere ulteriormente ossidati ad H_2O , CO_2 e N_2 .

Applicabilità

Tabella 7.1

Tabella di applicabilità del trattamento di idrolisi alcalina ad alta temperatura; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO		BAGNI ACIDI AL SOLFATO		BAGNI AL CROMO (VI)		BAGNI AL CROMO (III)		
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME		BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO		BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO		BAGNI ALLO ZINCO ACIDO			LEGHE DI ZINCO			
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲		▲	◆	+	▲			
-	-	-	+	-	-	-	+	-	-		-	-	-	-			

Resa di rimozione

Tabella 7.2

Rese di rimozione del trattamento di idrolisi alcalina ad alta temperatura; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O	N

Tabella 7.3

Rese di rimozione dei cianuri del trattamento di idrolisi alcalina ad alta temperatura

Cianuri	Percentuale di abbattimento
Cianuri liberi	97-99
Complessi deboli WAD	97-99
Complessi forti SAD	97-99

Stadio di sviluppo

La tecnologia è emergente.

Residui prodotti

Il metallo appartenente al complesso metallo-cianuro e quello presente in soluzione determina la produzione di un fango contenente ossidi e idrossidi che richiede un trattamento di disidratazione prima dello smaltimento.

Costi

I costi di implementazione di conduzione del processo sono elevati. Stime da sperimentazioni pilota indicano per installazioni full-scale con capacità di ca. 5.5 m³/h un costo di impianto di ca. \$ 2,200,000 e costi di esercizio pari a ca. \$ 440,000/anno (stime riferite al 2007).

Applicabilità stand-alone

L'applicazione della tecnologia si limita al solo abbattimento dei cianuri, pertanto va integrata con unità dedicate alla rimozione dei metalli.

Limiti di applicazione

La tecnologia non è adatta per il trattamento di effluenti contenenti complessi rame-cianuro, che mostrano cinetiche di reazione molto più lente rispetto ai complessi ferro-cianuro.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

7.2 Clorazione alcalina ad alta temperatura

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■

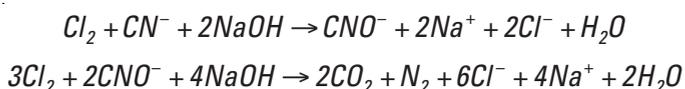
La tecnologia della clorazione alcalina ad alta temperatura si basa sul medesimo processo condotto a temperatura ambiente. La temperatura operativa in questo caso è di 140-180°C e il processo avviene in tre fasi:

- la dissociazione del complesso metallo-cianuro che libera lo ione cianuro;
- l'ossidazione del cianuro a cianato (CNO^-);
- l'ossidazione di CNO^- a CO_2 , H_2O e N_2 .

L'alta temperatura e l'ambiente alcalino favoriscono la dissociazione dei complessi metallo-cianuro deboli e forti secondo la reazione:



Una volta generato lo ione CN^- il processo prosegue con l'ossidazione del cianuro a cianato e, successivamente, a carbonato e azoto secondo le reazioni:



Durante le prime due fasi del processo è necessaria l'alcalinizzazione della soluzione per mantenere il pH al valore 10 e per prevenire la formazione del gas tossico CNCl che si libera a pH 7.5-8. L'ultimo passaggio del processo, che prevede l'ossidazione del cianato, si compie invece abbassando il pH a 9 e aggiungendo un eccesso di cloro.

Applicabilità

Tabella 7.4

Tabella di applicabilità del trattamento di clorazione alcalina ad alta temperatura; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA			CROMATURA					
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO	BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)					
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME		BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	LEGHE DI ZINCO								
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	◆	+	▲				
-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-			

Resa di rimozione

tabella 7.5

Rese di rimozione del trattamento di clorazione alcalina ad alta temperatura; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O	N

Tabella 7.6

Rese di rimozione dei cianuri del trattamento di clorazione alcalina ad alta temperatura

Cianuri	Percentuale di abbattimento
Cianuri liberi	99
Complessi deboli WAD	99
Complessi forti SAD	99

Stadio di sviluppo

La tecnologia è emergente, essendo stata sviluppata su scala di laboratorio con limitate applicazioni full-scale.

Residui prodotti

Si possono formare fanghi costituiti da idrossidi metallici a seguito delle reazioni di dissociazione dei complessi metallo-cianuro.

Applicabilità stand-alone

La tecnologia è applicabile al solo abbattimento dei cianuri e deve perciò essere integrata in una linea di depurazione che preveda un'unità di rimozione dei metalli quando presenti nell'influente.

Limiti di applicazione

Una possibile limitazione nell'impiego del processo riguarda l'incompleta distruzione dei cianuri, che può essere dovuta a molteplici fattori, quali ad es. l'associazione dei cianuri con altri idrossidi metallici che precipitano a seguito della dissociazione dei complessi metallo-cianuro o l'insufficienza di cloro per consumo nell'ossidazione dei metalli o di altri contaminanti presenti nel refluo, con diverse cinetiche di reazione.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

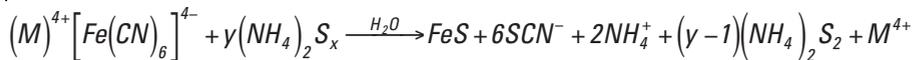
7.3 Trattamento con polisolfuro di ammonio

Applicabilità	
Rimozione cianuri	■

In questo processo, il cianuro libero e i complessi metallo-cianuro reagiscono a caldo con una soluzione acquosa di polisolfuro d'ammonio $(NH_4)_2S_x$ o polisolfuro di calcio CaS_x . La reazione è la seguente:



dove $2 \leq x \leq 5$.



dove (M) rappresenta uno ione metallico o altro tipo di ione o NH_4^+ ; $x=3, 4$ o 5 ; $y=4, 2$ o $4/3$.

Il processo può essere applicato sia in modalità batch che in continuo, con tipici valori del tempo di residenza compresi tra 10 e 60 minuti e temperatura compresa nell'intervallo 110-180°C. L'effluente del trattamento può contenere solfuri e idrossidi metallici, tiocianati, ione ammonio.

Il processo è applicabile per il trattamento di effluenti di portata variabile tra 10 e 25 m³/h e concentrazione di cianuro di 10-50 ppm.

Applicabilità

Tabella 7.7

Tabella di applicabilità del trattamento con polisolfuro di ammonio; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO				BAGNI AL CROMO (VI)	BAGNI AL CROMO (III)		
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA			ZINCATURA											
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO	LEGHE DI ZINCO									
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	◆	+	▲				
-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-				

Resa di rimozione

Tabella 7.8

Rese di rimozione del trattamento con polisolfuro di ammonio; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O	N

Tabella 7.9

Rese di rimozione dei cianuri del trattamento con polisolfuro di ammonio

Cianuri	Percentuale di abbattimento
Cianuri liberi	99
Complessi deboli WAD	99
Complessi forti SAD	99

Stadio di sviluppo

La tecnologia è emergente. Per la sua implementazione è necessario condurre test pilota per verificarne l'applicabilità alle singole unità produttive.

Residui prodotti

I residui del processo sono soluzioni contenenti tiocianati, ione ammonio, assieme a fanghi costituiti da idrossidi e solfuri di metalli.

Applicabilità stand-alone

Gli idrossidi e i solfuri dei metalli assieme ai tiocianati prodotti nel processo devono essere rimossi; sono quindi necessarie ulteriori unità di trattamento a valle.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

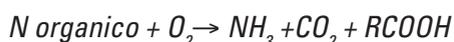
Dzomback D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

7.4 Ossidazione a umido

Applicabilità	Simbolo
Rimozione cianuri	■
Rimozione composti organici	✦

Il processo di ossidazione a umido (WAO, Wet Air Oxidation) prevede la rimozione delle sostanze ossidabili presenti in soluzione o in sospensione mediante ossidazione ad alta temperatura (180-320°C) con ossigeno disciolto. L'ossidazione viene condotta in soluzione acquosa e l'acqua partecipa attivamente alla reazione. Il chimismo del processo prevede la formazione di radicali organici che si generano per reazione dei composti organici con i radicali formati dall'ossigeno. Per aumentare l'efficienza della reazione WAO possono essere impiegati dei catalizzatori come Cu^{2+} e Fe^{3+} , o altri la cui fase attiva è costituita da metalli nobili.

L'effluente da trattare viene prima miscelato con aria o con ossigeno puro e dopo aver attraversato uno scambiatore di calore nel quale è riscaldato alla temperatura di reazione il fluido bifase fa ingresso ad alta pressione nel reattore WAO. Il processo viene condotto solitamente in un reattore pressurizzato nel campo sub-critico di temperatura e pressione dove hanno luogo le seguenti reazioni esotermiche:

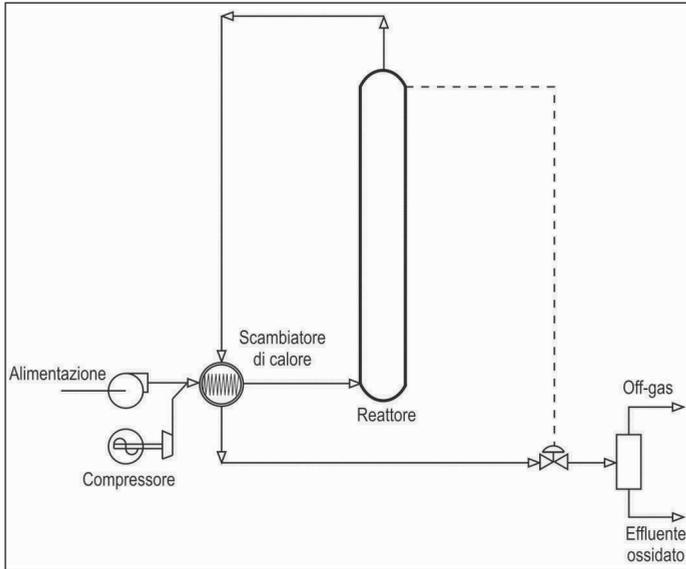


Il tempo di reazione è di circa un'ora. Dopo la reazione, l'effluente ossidato e il gas in esubero sono riciclati allo scambiatore dove cedono calore per il riscaldamento dell'influente. Una volta raffreddato, l'effluente viene inviato a un separatore per l'estrazione della fase vapore depressurizzata e raffreddata dalla fase liquida depurata.

Uno schema generalizzato di un'unità di ossidazione a umido è riportato in figura 7.1

Figura 7.1

Schema di un'unità di ossidazione ad umido (WAO). Adattamento da: Maugans C. B., Ellis C., Wet air oxidation: a review of commercial sub-critical hydrothermal treatment, USFilter's Zimpro Products U.S.A., presented at IT3-02 Conference, May 13-17,2002, New Orleans, Louisiana.



Un aspetto importante del processo WAO è la formazione, oltre ai prodotti finali primari CO_2 e H_2O , di acidi carbossilici (acido acetico, formico, ossalico) che possono raggiungere il 5-10% del TOC (Total Organic Carbon) dell'alimentazione. Qualora questi composti siano indesiderati o raggiungano concentrazioni nell'effluente non compatibili con i parametri di scarico previsti, può essere preferito l'impiego di un processo di trattamento ossidativo più spinto (es. ad alta temperatura o catalitico).

Applicabilità

Tabella 7.10

Tabella di applicabilità del trattamento di ossidazione ad umido; [+ = applicabile, - = non applicabile]

LAVORAZIONI																	
FOSFATAZIONE			CROMATAZIONE			ANODIZZAZIONE			CADMIATURA				CROMATURA				
									BAGNI ALCALINI AL CIANURO	BAGNI ACIDI AL SOLFATO	BAGNI AL CROMO (VI)		BAGNI AL CROMO (III)				
●	▲	◆	●	▲	◆	●	▲	◆	■	▲	◆	▲	●	▲	◆	▲	◆
-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
NICHELATURA			RAMATURA				ZINCATURA										
			BAGNI AL CIANURO DI RAME	BAGNI AL SOLFATO DI RAME	BAGNI AL CIANURO DI ZINCO	BAGNI ALLO ZINCO ALCALINO SENZA CIANURO	BAGNI ALLO ZINCO ACIDO		LEGHE DI ZINCO								
▲	◆	+	■	▲	▲	◆	■	▲	▲	▲	◆	+	▲				
-	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-			

Resa di rimozione

Tabella 7.11

Rese di rimozione del trattamento di ossidazione ad umido; [N = rimozione molto bassa (0-10%), B = rimozione bassa (10-30%), M = rimozione media (30-70%), A = rimozione alta (70-90%), O = rimozione molto alta (90-100%)]

RESA DI RIMOZIONE																
CROMO		METALLI						ANIONI						CIANURI	COMPOSTI ORGANICI	
Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Al	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn	Cl ⁻	F ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻			SO ₄ ²⁻
N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	O	O

Tabella 7.12
Rese di rimozione dei cianuri del trattamento di ossidazione ad umido

Cianuri	Percentuale di abbattimento
Cianuri liberi	96-99
Complessi deboli WAD	96-99
Complessi forti SAD	96-99

Stadio di sviluppo

La tecnologia è matura e disponibile in commercio.

Residui prodotti

Se la concentrazione di metalli in ingresso è elevata l'effluente di un'unità WAO è ricco di solidi sospesi.

Costi

I costi di investimento dipendono dalla dimensione dell'impianto. I costi di esercizio di un impianto WAO per la rimozione dei cianuri variano tra 0.50 e 1.58 Euro per litro di effluente trattato.

Affidabilità e manutenzione

La tecnologia è robusta e affidabile; accompagnata da un'unità di precipitazione chimica e di filtrazione rappresenta una B.A.T. (Best Available Technique) per la rimozione dei cianuri e dei metalli dagli effluenti dell'industria galvanica.

Applicabilità stand-alone

Essendo applicabile alla sola rimozione dei cianuri o dei composti organici richiede l'impiego di una unità di rimozione dei metalli se presenti nell'influenta.

Vantaggi

- È possibile trattare simultaneamente sia i cianuri che le sostanze organiche;
- poiché i contaminanti vengono degradati in fase liquida si riducono i problemi associati alle emissioni gassose;

- può essere applicata per il trattamento di effluenti contenenti significative quantità di metalli senza che questi interferiscano con il processo ossidativo.

Limiti di applicazione

- Non è applicabile a contaminanti presenti in fase solida;
- l'applicabilità è limitata alla rimozione di composti ossidabili.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Dzombak D.A., Ghosh R.S., Wong-Chong G.M., *Cyanide in Water and Soil, chemistry, risk, and management*, Taylor & Francis CRC Press, NY, U.S.A. (2006).

Maugans C. B., Ellis C., *Wet air oxidation: a review of commercial sub-critical hydrothermal treatment*, USFilter's Zimpro Products U.S.A., presented at IT3-02 Conference, May 13-17,2002, New Orleans, Louisiana.
<http://www.water.siemens.com>

PATENTS

EP 0567221 "Wet oxidation system startup process".

SITI WEB

<http://www.zimpro.usfilters.com>

8. Configurazione tipica di impianto

Le soluzioni impiantistiche per la depurazione delle acque nell'industria galvanica possono essere tradotte in tre categorie, a seconda del grado di riutilizzo dell'acqua depurata:

- a) impianti a scarico totale, che vengono impiegati quando non è tecnicamente possibile, o troppo dispendioso, il recupero anche parziale dell'acqua e/o dei componenti di interesse;
- b) impianti a scarico parziale con recupero, che prevedono il recupero di parte dell'acqua e dei componenti e una sezione di depurazione di quella non recuperabile;
- c) impianti a scarico azzerato, che prevedono il ricircolo al trattamento galvanico dell'intera corrente depurata e sono applicabili nei casi di portate basse, dell'ordine di pochi m³/giorno;

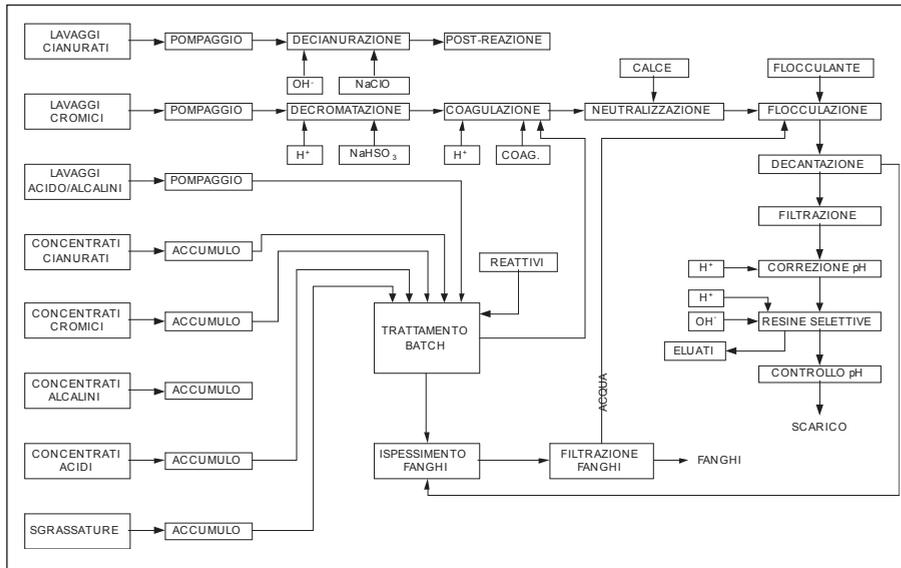
Gli impianti sono generalmente costituiti da più unità integrate, che provvedono ciascuna alle diverse fasi di trattamento richieste per la depurazione e che possono essere condotte in continuo o in discontinuo, a seconda del tipo di processo coinvolto e della specifica unità impiantistica adottata.

A titolo di esempio viene riportato in figura 8.1 lo schema di un tradizionale impianto integrato di depurazione, implementato su più unità dedicate al trattamento di effluenti provenienti da diverse fasi di lavorazione, quali:

- risciacqui: cianurati, cromatici, acido-alcasini;
- concentrati: cianurati, cromatici, alcalini, acidi;
- sgrassature esauste;

Figura 8.1

Schema a blocchi di un tipico impianto di trattamento dei reflui nell'industria galvanica. Adattamento da: Bottini, Industria dei trattamenti delle superfici-Trattamento degli effluenti, 2003.



Nell'impianto schematizzato in Figura 8.1, le acque provenienti dai risciacqui vengono trattate nell'impianto continuo, mentre i concentrati nell'impianto discontinuo. Come si può notare, lo schema di processo è il risultato di una combinazione di trattamenti elementari e l'impianto è costituito da diverse unità che provvedono ciascuna a singole fasi di trattamento. Le fasi principali, nel caso in esame, sono le seguenti:

1. ossidazione dei cianuri;
2. riduzione dell'acido cromico;
3. precipitazione dei metalli;
4. sedimentazione dei fanghi;
5. disidratazione dei fanghi.

1. OSSIDAZIONE DEI CIANURI

Le acque di lavaggio cianuriche vengono trasferite al reattore di ossidazione dove mediante il dosaggio di una soluzione di idrossido di sodio il pH viene portato ad un valore di 10.5-11. Nello stesso reattore viene dosato sodio ipoclorito che ossida il cianuro presente a cloruro di cianogeno. L'idrolisi del cloruro cianogeno a cianato ha luogo nella vasca di reazione finale dove il valore di pH viene mantenuto a 10.5-11. Il tempo di residenza della soluzione nella vasca di ossidazione è di 15-20 min, mentre nella vasca di reazione finale è di 45-50 min.

2. RIDUZIONE DELL'ACIDO CROMICO

Le acque di lavaggio cromatiche provenienti dalla galvanica vengono inviate in una vasca di riduzione dove per aggiunta di acido solforico il pH viene portato a un valore di 2.5 e dove si provvede al dosaggio del bisolfito sodico fino a completa riduzione del cromo esavalente a cromo trivalente. Il processo di riduzione richiede un tempo di residenza della soluzione di ca. 15-20 min.

3. PRECIPITAZIONE DEI METALLI

Le acque alcaline depurate dai cianuri, le acque acide depurate dal cromo e altre acque alcaline o acide vengono tutte condotte in una sezione di premiscelazione dove ha luogo la neutralizzazione reciproca delle acque a diverso pH, evitando in tal modo grosse correzioni di pH nella successiva fase di neutralizzazione vera e propria. Nella sezione di neutralizzazione il pH viene portato al valore ottimale (pH tra 7 e 9) per la precipitazione dei metalli sotto forma di idrossidi tramite aggiunta di idrossido di sodio o di calcio. La neutralizzazione richiede un tempo di residenza del refluo di ca. 15 min.

4. SEDIMENTAZIONE DEI FANGHI

Dalla sezione di neutralizzazione il refluo viene trasferito alla vasca di decantazione, dove gli idrossidi dei metalli formati con la neutralizzazione si separano per sedimentazione sotto forma di fango, eventualmente favorita mediante dosaggio di flocculanti. L'acqua depurata abbandona la sezione di decantazione e viene trasferita alle unità di polishing finale (filtrazione, correzione pH, adsorbimento su resine, ecc.) prima dello scarico o del riutilizzo.

5. DISIDRATAZIONE DEI FANGHI

Il fango estratto dalla vasca di decantazione, ancora ricco d'acqua (ca. 98%) viene trasferito a una sezione di disidratazione meccanica su nastro o filtro-pressa dove il contenuto d'acqua viene ridotto al 50-60% con produzione di un cake di volume pari a ca. 5% rispetto a quello dell'alimentazione; il fango viene inviato a smaltimento e l'acqua risultante dalla filtrazione viene reimpressa nella vasca di decantazione.

Come si può notare, alcune unità di trattamento dell'impianto potrebbero essere diversamente basate su una o più alternative tecnologiche, tradizionali o emergenti, quali quelle riportate ai Capp. 5-7 di questo lavoro. Un'accurata analisi tecnico-economica, condotta non solo sull'impianto di depurazione ma sull'intero ciclo produttivo, costituisce lo strumento indispensabile per definire le opportunità di impiego.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

Bertorelle E., *Trattato di galvanotecnica*, Hoepli, quarta edizione 1977.

Bottini F., *Industria dei trattamenti delle superfici-Trattamento degli effluenti*, Dispense del corso di rivestimenti metallurgici, SIMPEC, AIFM, Politecnico di Milano, Gen. 2003.
<http://www.uninsubria.it/uninsubria/allegati/pagine/7209/Bottini.pdf>

Conclusioni

L'analisi delle opportunità di impiego di possibili alternative tecnologiche, quali quelle presentate in questo lavoro, per la depurazione dei reflui nell'industria galvanica si rivela, come per altri settori, complessa e richiede l'attento esame di aspetti sia di natura tecnica che economica.

Se da un lato la complessità o i costi di investimento e di gestione di alcune tecnologie possono risultare a prima vista elementi che nel breve termine giocano a sfavore della loro introduzione in un'azienda galvanica anche quando le prestazioni sono promettenti, dall'altro si rende necessario guardare all'impianto di trattamento delle acque non come a un "corollario" del ciclo produttivo bensì come a un'unità che possiede a diverso titolo il medesimo ordine di importanza delle sezioni di lavorazione e che, come queste, quando adeguatamente implementata, può garantire interessanti termini di pay-back e redditività.

Basti pensare, infatti, che al di là delle necessità dettate dal rispetto delle norme ambientali, l'impiego di un sistema di trattamento delle acque ben progettato, efficiente e adeguatamente integrato nel ciclo di produzione, può comportare importanti economie di materie prime e interessanti riduzioni dei consumi d'acqua. L'analisi condotta per l'ottimizzazione dell'impianto di depurazione e, più in generale, del ciclo idrico in azienda, può costituire, inoltre, una reale opportunità per mettere in luce eventuali possibilità di miglioramento dei prodotti, delle lavorazioni, della logistica e delle condizioni di lavoro.

Ci auguriamo che le informazioni contenute in questo lavoro possano rivelarsi utili a individuare le migliori soluzioni sia per l'upgrade di impianti esistenti che per la realizzazione di impianti ex novo.

Appendice

